# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

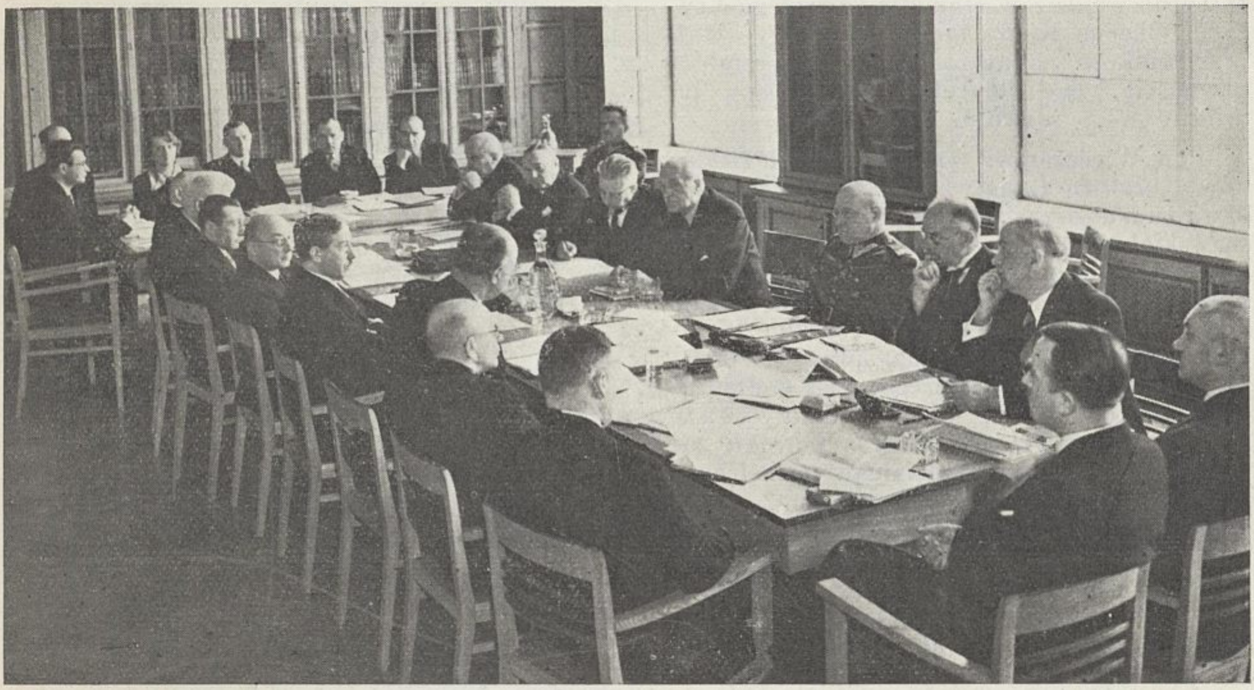
ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

**ROCZNIK XXII** **WRZESIEŃ–PAŹDZIERNIK 1938** **9–10**

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

## Sprawozdanie z XVIII posiedzenia Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego

Compte-rendu de la XVIII-me séance de l'Institut des Recherches Chimiques



Posiedzenie odbyło się w Warszawie w gmachu własnym w dniu 6 kwietnia 1937 r. w obecności Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, Prof. Dr Ignacego Mościckiego, i Ministra W. R. i O. P., Prof. Dr Wojciecha Świętosławskiego, pod przewodnictwem Prezesa Kuratorium, Pana Wicepremiera Inż. Eugeniusza Kwiatkowskiego.

Obecni byli: Kuratorowie Instytutu: Nacz. Dyr. Inż. Czesław Benedek, Prezes Gen. Dyr. Inż. Aleksander Ciszewski, Gen. dyw. w st. sp. Józef Czikiel, Prezes Inż. Czesław Klarner, Dyr. Inż. Antoni Lewalski, Wiceminister Gen. Inż. Aleksander Litwinowicz, Dyr. Inż. Piotr Markiewicz, Naczelnik Inż. Szymon Rudowski, Rektor Prof. Dr Józef Zawadzki. Usprawiedliwili nieobecność: Prezes Gen. Dr Roman Górecki, Gen. Dyr. Inż. Tomisław Morawski. — Członkowie Zarządu: Dyrektor Instytutu Prof. Dr Kazimierz Kling, Prof. Dr Jan Czochralski, Inż. Halina Starczewska-Chorążyna, Inż. Jerzy Pfanhauser, Inż. Jakub Zdzisław Zaleski. Prócz tego zaproszeni: Ppłk. dypl. Stefan Czerwiński, Dyr. Czesław Peche oraz Zastępcy Kierowników Działów: Dr Stanisław Bąkowski, Inż. Kazimierz Cybulski, Dr Aleksander Zmaczyński i Kierownik Biura Instytutu Mgr Wacław Jaworski.

Posiedzenie zagaił Prezes Kuratorium, Pan Wicepremier Inż. Eugeniusz Kwiatkowski, który, witając Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, Wysokiego Protektora Instytutu, podkreślił, że z per-

spektywy XX lat pracy Instytutu można ocenić wielkość myśli jego Założyciela. Wśród 40 grup gospodarczych w rozbudowie widzimy 20 grup chemicznych, z którymi łączy się działalność Instytutu. I chociaż pod względem zasobów pieniężnych nie możemy się równać z zagranicą, to jednak, dzięki taniości i wydajności dobrego pracownika, zarówno umysłowego, jak i fizycznego, oraz należycie postawionej organizacji technicznej, możemy choć częściowo wyrównać dysproporcję pomiędzy zasobami zagranicy a naszymi.

Pan Wicepremier podniósł, że po śmierci nieodżałowanej pamięci Dyr. Dr Zenona Martynowicza żywił obawę, że Instytut wejdzie w stan długotrwałego kryzysu. Obecne Kierownictwo i dzielny sztab pracowników napawa Pana Wicepremiera pewnością, że Instytut nadal kroczy na drodze swego rozwoju.

Pan Wicepremier powitał nowych Członków Kuratorium: pp. Dyr. Dr Wiktora Martina oraz Rektora Politechniki Warszawskiej, Prof. Dr Józefa Zawadzkiego, i zakomunikował, że w posiedzeniu Kuratorium na jego zaproszenie weźmie udział p. Dyr. Czesław Peche, Członek Komisji Rządowej dla spraw Chemicznego Instytutu Badawczego. Przewodniczący tej Komisji, p. Płk. Władysław Filipkowski, nie mógł z powodu zajęć służbowych wziąć udziału w posiedzeniu Kuratorium.

Pan Wicepremier przedstawił porządek obrad po którego przyjęciu sekretarz Kuratorium, Nacz. Dyr. Inż. Czesław Benedek, odczytał protokół ostatniego posiedzenia, który zebrani przyjęli bez dyskusji.

W punkcie trzecim porządku obrad Dyrektor Instytutu, Prof. Dr Kazimierz Kling, złożył sprawozdanie ogólne i finansowe z działalności Instytutu, podkreślając przede wszystkim konieczność stabilizacji finansowej Instytutu, umożliwiającej kompletowanie dzielnego kierownictwa i odpowiedniego zespołu pracowników, dalej konieczność rozbudowy Instytutu, ponieważ w obecnym stanie dotychczasowy gmach jest już zupełnie przeciążony i nie dozwala na jakiekolwiek rozszerzenie zakresu pracy, oraz potrzebę koordynacji pracy placówek badawczych w Polsce i wzajemnej ich współpracy.

Na wniosek Pana Wicepremiera uchwalono przenieść dyskusję do punktu czwartego po sprawozdaniu Komisji Rewizyjnej Instytutu. Sprawozdanie Komisji Rewizyjnej odczytał Pan Rektor Prof. Dr Józef Zawadzki, wnosząc o udzielenie Zarządowi absolutorium za okres sprawozdawczy.

Po odczytaniu sprawozdania Komisji Rewizyjnej Kuratorium przystąpiło do dyskusji, w której zabrali głos pp.: Wicepremier inż. E. Kwiatkowski, Min. Prof. Dr W. Świętosławski, Wiceminister Gen. Inż. A. Litwinowicz, Dyr. W. Martin, Prezes Inż. A. Ciszewski, Min. Inż. Cz. Klarner i Dyrektor Instytutu.

Po wyczerpaniu dyskusji Przewodniczący poddał pod głosowanie następujący wniosek, który został przyjęty jednomyślnie: „Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego na posiedzeniu w dniu 6 kwietnia 1938 r., po przyjęciu do wiadomości sprawozdania finansowego Zarządu Instytutu za czas od 1 kwietnia 1937 r. do 31 marca 1938 r., oraz sprawozdania Komisji Rewizyjnej Instytutu, uchwala udzielić Zarządowi Instytutu absolutorium za powyższy okres sprawozdawczy".

Sprawozdanie z prac Instytutu złożyli:

P. Inż. J. Z. Zaleski—(Dział Nieorganiczny i Oddział Solny).

P. Dr A. Zmaczyński—(Dział Węglowy).

P. Inż. H. Starczewska-Chorążyna—(Dział Węgla Aktywnego).

P. prof. Dr J. Czochralski—(Dział Metalurgiczny).

P. Inż. K. Cybulski—(Dział Syntezy Kauczuku).

P. Dr St. Bąkowski—(Oddział Spirytusowy).

P. Inż. J. Pfanhauser—(Dział Analityczny i Red. „Przemysłu Chemicznego").

Po wysłuchaniu sprawozdań z prac badawczych Kuratorium uchwaliło następujący wniosek: „Kuratorium po rozpatrzeniu sprawozdań za r. 1937/38 wyraża pełne uznanie za dokonaną pracę przede wszystkim p. Prof. Dr K. Klingowi oraz wszystkim PP. Kierownikom Działów Ch. I. B."

Przewodniczący poddał pod głosowanie wniosek Dyrektora Instytutu następującej treści: „Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego uchwala złożyć serdeczne podziękowanie Towarzystwom Węglowym, które zadeklarowały pomoc finansową na cele budowy pawilonu węglowego Instytutu".

Kuratorium powyższy wniosek uchwaliło jednogłośnie.

Preliminarz budżetowy Instytutu na okres od 1. IV. 1938 do 31 marca 1939 r. według układu rzeczowego oraz działowego, zamykający się we wpływach i wydatkach ogólną sumą zł 1 352 000, referował Dyrektor Instytutu, Prof. K. Kling.

Preliminarz budżetowy na rok 1938/39 Kuratorium przyjęło jednomyślnie.

Kuratorium uchwaliło zaprosić do Komisji Rewizyjnej Instytutu: pp. b. Wiceministra Inż. Kazimierza Górskiego, Inspektora Banku Gospodarstwa Krajowego Gustawa Scholtza.

W skład Komisji Rewizyjnej, kontrolującej okres sprawozdawczy 1938/39, wejdzie Przedstawiciel Pana Ministra Spraw Wojskowych, a to wobec obowiązywania umowy z Ministerstwem Spraw Wojskowych od 1 kwietnia 1938 r.

W punkcie ósmym porządku obrad Kuratorium uchwaliło: ,,upoważnić Zarząd Instytutu do przygotowania przewidzianego w § 36 statutu sprawozdania Kuratorium, dotyczącego zamknięć rachunkowych i wniosków Komisji Rewizyjnej. Sprawozdanie powyższe po uzupełnieniu podpisami Przewodniczącego i Sekretarza posiedzenia Kuratorium, Zarząd Instytutu przedstawi Walnemu Zgromadzeniu".

Sprawy osobowe, referował Pan Minister Czesław Klarner.

Wobec wyczerpania porządku obrad, Przewodniczący zamknął posiedzenie.

Sprawozdanie z prac Działu Przemysłu Nieorganicznego Ch. I. B. wygłosił inż. J. Z. Zaleski.

W omawianym okresie sprawozdawczym Dział Nieorganiczny opracowywał tematy zlecone przez Ministerstwo Przemysłu i Handlu oraz Państwowe Zakłady Inżynierii, jak również wynikające ze współpracy ze Zjednoczonymi Fabrykami Związków Azotowych i Polskim Monopolem Solnym, oraz podejmowane z własnej inicjatywy, wreszcie sporadyczne, mające charakter porad, względnie ekspertyz.

Zakres prac Działu obejmuje dwie dziedziny, a mianowicie technologię nieorganiczną i elektrochemię.

Z pośród opracowywanych tematów z dziedziny technologii nieorganicznej należy wymienić następujące:

Dalszy ciąg prac nad otrzymywaniem z glin krajowych bezwodnego chlorku glinu, stanowiącego półprodukt przy przejściu do metalu. W omawianym okresie przeprowadzono badania na zwiększonej aparaturze laboratoryjnej przy zastosowaniu pieca poziomego, a następnie pionowego, która to modyfikacja wpłynęła korzystnie na bieg procesu. W następnym etapie pracy stwierdzono, że proces chlorowania przebiega równie dobrze bez stosowania smoły jako lepiszcza, co pozwala na znaczne obniżenie kosztów. Przy 10 godz. chlorowaniu brykietów z badanego typu gliny i węgla w stosunku 7 : 3, chloru do powietrza 10 : 1, uzyskano 78%-ową wydajność rozkładu, przy czym kondensat zawierał 96% $AlCl_3$.

W związku z pracami nad otrzymywaniem Al z glin krajowych oraz wobec skąpych dotychczas danych odnośnie ich jakości i zasobów—podjęto opracowanie nowych, względnie przystosowanie istniejących, metod dla ich charakterystyki pod kątem przydatności dla przeróbki na półprodukty, a następnie na aluminium.

Dla należytego wykorzystania fluoru z gazów odpadkowych przy przeróbce fosforytów, z myślą o przyszłym krajowym przemyśle aluminiowym, przystąpiono do opracowania metod produkcji związków fluorowych, niezbędnych dla elektrolizy tlenku glinu i rafinacji metalu.

W dziedzinie surowcowej dla produkcji magnezu metalicznego pracowano nad odwadnianiem, dla celów elektrolizy, mieszaniny $MgCl_2 . 6H_2O + KCl + NaCl$ z dodatkiem $NH_4Cl$. Poza tym wykonano wstępne próby aparatury w skali półtechnicznej dla odwodnienia chlorku magnezu metodą chlorową oraz dla przeprowadzenia MgO w $MgCl_2$.

W dalszym ciągu prac nad fosforytami krajowymi prowadzone są badania nad ich dokoncentrowywaniem: na drodze flotacji dla usuwania krzemionki oraz przy pomocy innych metod, np. mielenie na mokro dla oczyszczenia od węglanu wapniowego. Dotychczasowe prace w skali laboratoryjnej przy stosowaniu krajowych środków flotacyjnych pozwoliły na uzyskanie z surowca o 18,6% $P_2O_5$ koncentratu o 23—26% $P_2O_5$, przy jednoczesnym spadku zawartości krzemionki z 24,7% do ok. 8%. Praca ta była tematem jednego referatu i publikacji. Dalsze badania mają na celu zwiększenie ilości $P_2O_5$ w koncentracie oraz obniżenie strat w odpadach.

Współpraca z Polskim Monopolem Solnym skierowana była na dokończenie prac rozpoczętych w okresie poprzednim oraz na tematy nowe. Na podstawie przeprowadzonych badań nad brykietowaniem soli bydlęcej Dyrekcja Polskiego Monopolu Solnego uruchamia w roku bieżącym produkcję brykietów w Żupie Solnej w Bochni; o znaczeniu tej sprawy dla rolnictwa świadczy fakt omawiania jej w Izbach Ustawodawczych. Drugim, ostatecznie, w całości już opracowanym tematem, było zagadnienie poprawy jakości warzonki wielickiej. Po szczegółowym zbadaniu przyczyn, a w szczególności odnośnie żółtawego jej zabarwienia, wskazano środki dla usunięcia niedomagań, co stopniowo doznaje realizacji w skali technicznej. Sprawa ta pozostaje w związku z wymagniami stawianymi soli na eksport. W łączności z tym tematem opracowano

i zgłoszono do ochrony patentowej nową metodę chemicznego oczyszczania i odbarwiania pokrystalicznych ługów solnych, oraz ogłoszono drukiem jedną publikację.

Sporadycznie zajmowano się nadal środkami skażającymi dla soli technicznej i bydlęcej.

Z nowo podjętych zagadnień należy wymienić otrzymywanie czystego chlorku sodowego, odpowiadającego wymaganiom Farmakopei Polskiej, oraz chlorku sodowego do celów analitycznych. Poza tym współpraca obejmowała szereg spraw i zagadnień doraźnie interesujących Dyrekcję Polskiego Monopolu Solnego.

Niedawno podjęto studia nad zagadnieniem otrzymywania bromu i jodu z surowców krajowych. Wyniki przeprowadzanych obecnie analiz wskażą kierunki i możliwości dla dalszej pracy.

Z zagadnień wchodzących w dziedzinę elektrochemii należy wymienić następujące:

Praca nad elektrolizą chlorku glinu w mieszaninie z NaCl i KCl, z zastosowaniem czynnika gładzącego, ułatwiającego uzyskiwanie zwartego osadu katodowego, dotyczyła przygotowania odpowiedniego elektrolitu z surowców krajowych i zmian konstrukcyjnych elektrolizera. W związku z tym opracowano metodę oczyszczania surowego krajowego chlorku glinu na odpowiedni dla elektrolizy. W konstrukcji elektrolizera starano się o rozwinięcie powierzchni elektrod w stosunku do objętości elektrolitu, co znalazło wyraz w zaprojektowaniu tarczowych katod obrotowych, gładzonych przy pomocy pełnych kulek szklanych, a więc tańszych i trwalszych od dawniej stosowanych, wewnątrz pustych. W temp. 200°, przy gęstości 1 i 5 A/dm² uzyskiwano ponad 70% wydajności prądowej przy zużyciu energii ok. 9,5 KWh na 1 kg Al.

Niezależnie od pracy nad elektrolizą $AlCl_3$ przy pomocy czynnika gładzącego prowadzono badania nad stworzeniem takich warunków, by nie miało miejsca osadzanie się na katodzie aluminium pod postacią pyłu lub dendrytów; starano się mianowicie wyeliminować wszystkie czynniki mogące wpływać na bieg procesu. W tym celu udoskonalono metodę oczyszczania elektrolitu, wykształcono odpowiedni typ laboratoryjnego elektrolizera i zwrócono uwagę na proces anodowy i katodowy. W dotychczasowych badaniach stwierdzono, że: w przyjętych warunkach pracy regularność i powtarzalność wyników nie jest wielka; rodzaj podłoża katodowego i wilgotności elektrolitu mają duży wpływ na charakter wydzielającego się metalu, wpływ jednak wilgotności nie jest decydujący i nie istnieją tu zależności ilościowe; NaOH i HCl wpływają raczej ujemnie. Przedmiot obecnych badań stanowi: wyjaśnienie roli $Al_2O_3$ rozpuszczalnego, rentgenograficznie wykazanych niewielkich ilości wapnia i magnezu, oraz temperatury procesu elektrolizy.

Celem zebrania bliższych danych dla procesu elektrolitycznej rafinacji aluminium wg metody opracowanej w skali fabrycznej przez Chemiczny Instytut Badawczy, przeprowadzono w omawianym okresie sprawozdawczym badania, dotyczące uruchomienia elektrolizera oraz wpływu kilku najważniejszych czynników na bieg procesu elektrolizy. Próby nad możliwością uruchomienia elektrolizera przy nieznacznym zwiększeniu mocy, a szczególnie napięcia, stosowanego dla ruchu normalnego, napotkały na duże trudności, wskazując tym samym na celowość posiadania dodatkowego źródła prądu, najlepiej zmiennego, o niskim napięciu. Badania związane z ruchem elektrolizera dotyczyły zależności między gęstością prądową i wysokością warstwy elektrolitu a wydajnością prądową i czystością rafinady. W związku z tym, poza ustaleniem pewnych funkcjonalnych zależności, na pierwszy plan wysunęła się energetyczna strona procesu, gdyż należało utrzymać normalny bieg, niezależnie od różnej, pobieranej przez elektrolizer, mocy. Opanowanie regulacji strat termicznych elektrolizera pozwoliło na utrzymywanie, w tak różnych warunkach, właściwej temperatury, a nawet na kierowanie nią. Uzyskany materiał doświadczalny przedstawia wartość o charakterze techniczno-ekonomicznym oraz stanowić może podstawę do obliczeń konstrukcyjnych przy budowie elektrolizerów dla procesów termoelektrolitycznych, a w szczególności dla procesu rafinacji.

W omawianym okresie ogłoszono drukiem 11 artykułów, wygłoszono 11 referatów, oraz zgłoszono 3 patenty. Poza tym współpracowano z Tow. Wojsk.-Technicznym oraz Polskim Komitetem Normalizacyjnym.

Dział zatrudnia obecnie 6 pracowników umysłowych i 7 fizycznych.

W programie prac na rok 1938/39 przewiduje się kontynuowanie zagadnień omówionych powyżej, a więc z dziedziny aluminium, fosforytów krajowych, soli kamiennej, wreszcie bromu i jodu z surowców krajowych.

W miarę wykończenia wymienionych w sprawozdaniu tematów, będą podjęte następujące: opracowanie nowej metody elektrolitycznej rafinacji aluminium o możliwie niskiej temperaturze pracy, — następnie — chlorowanie MgO wzgl. $MgCO_3$, celem otrzymania $MgCl_2$, jako półproduktu przy przejściu do magnezu metalicznego.

S p r a w o z d a n i e z prac D z i a ł u W ę-

glowego Ch. I. B. wygłosił dr Al. Zmaczyński.

Prace Działu Węglowego w okresie sprawozdawczym prowadzone były w dalszym ciągu według programu wyznaczonego przez p. Min. prof. W. Świętosławskiego i obejmowały następujące zagadnienia;

1) Przede wszystkim badano zakres przydatności pieca szybowego do koksowania i półkoksowania różnego rodzaju paliwa.

Stwierdziwszy, że w piecu szybowym można przeprowadzać na drodze procesu bezprzeponowego w sposób ciągły koksowanie surowych brykietów z węgli niespiekających i paku, wykonano odpowiednie doświadczenia z węglami niekoksującymi Zagłębi Śląskiego, Krakowskiego i Dąbrowskiego.

Produkowany koks z brykietów o zawartości paku, w zależności od rodzaju węgla, od 7 do 10%, charakteryzował się dużą wytrzymałością mechaniczną, co umożliwiało stosowanie go do celów hutniczych.

Otrzymany początkowo duży procent frakcji poniżej 40 mm oraz miału, został znacznie zredukowany przez zastosowanie ściółki w postaci miału koksowego, a mianowicie;

frakcji 10—40 mm otrzymywano już tylko od 15—30%,

miału 0—10 mm otrzymywano już tylko od 5—10%.

Osiągnięte wyniki okazały się na tyle zachęcające, że towarzystwa węglowe, finansujące prace Działu Węglowego, uznały za konieczne zbadanie możliwości budowy instalacji fabrycznej obliczonej na przerób 50—100 ton węgla dziennie. Czynniki zainteresowane powołały do oceny wartości pieca szybowego specjalną komisję pod przewodnictwem dra M. Chorążego. Dział Węglowy przygotowuje obecnie wykonanie próby otrzymania koksu z brykietów z węgla wybranego przez komisję, a mianowicie węgla kopalni ,,Wujek".

Ponieważ zostało ustalone, że w piecu szybowym można otrzymywać z brykietów półkoks o znacznej wytrzymałości, powstała myśl wykorzystania tego produktu bezpośrednio do celów hutniczych; proces dokoksowania zostałby niejako przeniesiony do wielkiego pieca, przez co instalacja koksownicza pracowałaby w temperaturze znacznie niższej, a wydajność jej zostałaby wydatnie podwyższona.

W ostatnim półroczu przerobiono 400 ton brykietów ,,Rymer" (przerób dzienny ok. 10 ton); większa część wyprodukowanego półkoksu została zużyta na szereg doświadczeń w wielkim piecu.

Próby z zastosowaniem serii z 4 nabojów półkoksu nie wykazały żadnych zakłóceń w procesie wielkiego pieca; doświadczenia z serią z 13 nabojów, t. j. wypełnienie połowy pieca półkoksem zamiast koksu, nie dało wyraźnego wyniku; w tym czasie powstały pewne trudności w prowadzeniu wielkiego pieca, jednak były one spowodowane raczej na skutek użycia do przerobu gorszych gatunków i sortymentów rud, gdyż trudności te trwały i później, gdy wielki piec pracował na najlepszym koksie górnośląskim.

W najbliższych tygodniach sprawa zastosowania półkoksu do procesu wielkopiecowego zostanie wyjaśniona; opierając się na dotychczasowych rezultatach, należy spodziewać się dodatniego wyniku tych doświadczeń.

Następne zadanie, które jest rozwiązywane w oparciu o piec szybowy, ma na celu otrzymanie koksu hutniczego z torfu. Materiał ten jest najpierw półkoksowany w piecu szybowym, następnie brykietowany z pakiem i dokoksowywany również w piecu szybowym.

Produkcja półkoksu torfowego o wymaganej na podstawie badań laboratoryjnych zawartości części lotnych została całkowicie opanowana; do chwili obecnej przerobiono—przy dziennym zużyciu od 10—13 ton—ogółem 200 ton torfu. Otrzymanego półkoksu wystarczy na wyprodukowanie koksu torfowego w ilości dostatecznej do przeprowadzenia na wielkim piecu doświadczeń wstępnych, których wynik zadecyduje o zakresie dalszych prac nad tym zagadnieniem.

2) W poprzednim sprawozdaniu było sygnalizowane rozpoczęcie prac nad nową metodą koksowania, oraz opracowanie i wybudowanie nowego pieca doświadczalnego, obliczonego na dobowy przerób 700—800 kg. paliwa.

W piecu tego typu materiał pozostaje nieruchomy i poddany jest suchej destylacji, bądź to za pomocą strumienia gazów spalinowych, przechodzących wzdłuż przerw między ładunkami pieca, lub też ładunkami pieca i ściankami komory, bądź też za pomocą ciepła zgazowania w samej komorze koksowniczej materiału mniej wartościowego.

Tak pomyślany typ pieca może być traktowany jako uniwersalny, zarówno ze względu na możność przerabiania w nim różnych paliw stałych, niezależnie od ich jakości (spiekające lub niespiekające) i postaci, a więc zarówno kawałków nieregulowanych, brykietów oraz miału, jak i ze względu na możność odpowiedniego do potrzeb danego materiału regulowania warunków termicznych.

Wyniki przeprowadzonych w ciągu roku ubiegłego na wspomnianej małej aparaturze, doświadczeń, w których materiałem wyj-

ściowym był węgiel spiekający (mieszanka koksownicza), węgiel niespiekający (brykiety z pakiem), węgiel brunatny i torf, potwierdziły celowość tego typu konstrukcji i skłoniły Dział Węglowy do podjęcia prac nad zaprojektowaniem instalacji w dużej skali półtechnicznej. Projekt instalacji tego typu, obliczonej na przerób ok 20 t paliwa na dobę, naszkicowany przy współpracy Zakładów Starachowickich, znajduje się obecnie w stadium realizacji i zostanie w całości opracowany do połowy czerwca. Ukończenie budowy i rozpoczęcie pierwszych doświadczeń przewidywane jest na koniec r. b.

3) Posługując się zaproponowaną przed rokiem przez prof. W. Swiętosławskiego nową metodą charakterystyki różnych rodzajów węgli pod względem ich przydatności w koksownictwie, wykonano badania systematyczne z szeregu pokładów kilku kopalń.

Z badań tych oraz innych, wykonanych według wskazówek prof. W. Swiętosławskiego, zostało stwierdzone, że dla charakterystyki przydatności węgla do koksowania należy posługiwać się dwiema krzywymi, a mianowicie krzywą liczb spiekania i krzywą wytrzymałości mechanicznej dla koksu z mieszanin dwuskładnikowych węgla i półkoksu, wzgl. koksu lub antracytu.

4) Poza ukończeniem prac nad polimeryzacją smoły na pak do celów brykietowniczo—koksowniczych, badania z zakresu przerobu smoły, otrzymywanej podczas produkcji koksu w piecach Ch. I. B., szły w trzech zasadniczych kierunkach:

a. Pracowano nad fizyko chemiczną charakterystyką smoły, oraz nad ustaleniem sposobów jej praktycznego wykorzystania. W tym celu smoła pierwotnie poddana została szczegółowej analizie, na podstawie której można było zorientować się co do ilości takich składników, jak benzyna, fenole, zasady pirydynowe i tp.

Dążąc do otrzymania szeregu produktów handlowych, wyodrębniono ze smoły pierwotnej większą część ilości benzyn (ok. 5 kg.), przerabiając smołę w ilości 600 kg.

b. Po rozdzieleniu smoły przez destylację na oleje lekkie i średnie, oraz pozostałość wysoko wrzącą, poddawano pierwszą część smoły uwodornieniu bez ciśnienia wobec katalizatorów.

Wobec dużej ilości fenoli w tych frakcjach smoły (blisko 60%, licząc na olej 170—230°), otrzymany produkt reakcji uwodornienia posiada dużą zawartość związków aromatycznych, głównie benzenu i toluenu. Dalsze badania wykażą procentową zawartość toluenu oraz możliwości zastosowania tej metody w skali półtechnicznej przy odpowiednim doborze badanych katalizatorów.

c. Pozostałą frakcję wysokowrzącej smoły uwodorniono metodą Bergiusa w temperaturach powyżej 400° i pod zwiększonym ciśnieniem z zastosowaniem odpowiednich katalizatorów.

Prace te doprowadziły do ustalenia optymalnej temperatury procesu, wyjaśnienia wpływu zmian ciśnienia na wydajność produktów, roli katalizatora i sprawdzenia możności łatwej jego regeneracji, ustalenia szybkości reakcji w różnych warunkach fizycznych i td.

W szczególności stwierdzono, że na tej drodze fenole łatwo i całkowicie zamieniają się na węglowodory, wydajność benzyn wzrasta do 20%. Poza szeregiem olejów obojętnych uzyskuje się, kosztem prawie całkowitego uwodornienia paku, około 15% olejów o charakterze olejów smarnych. Benzyna z uwodornienia pod ciśnieniem, po oczyszczeniu chemicznym, posiada liczbę oktanową=75,6.

5) Kontynuowano prace nad ustaleniem warunków magazynowania węgli i koksu.

Poza badaniami na małą skalę, prowadzonymi na terenie Ch. I. B., o których była mowa w sprawozdaniu z roku ubiegłego, Dział Węglowy bierze udział w doświadczeniach, wykonywanych na 3-ch większych koksowniach, gdzie zostały zamagazynowane hałdy po kilkaset ton węgli koksowniczych. Badane są różnorakie zmiany zachodzące w przechowywanych węglach oraz w otrzymywanych z nich produktach.

W dalszym ciągu prowadzone były badania nad zagadnieniami samozapalności węgli, które doprowadziły do wysunięcia propozycji sklasyfikowania polskich węgli co do ich skłonności do samozapalania na podstawie punktu zapłonienia preparowanych miałów.

6) W roku sprawozdawczym wykonano liczne prace nad przydatnością węgli zagłębi polskich do celów koksowniczych w piecach ogólnie stosowanych na G. Śląsku, lub też wg metod Ch. I. B.

Zbadano węgle 7-miu kopalń i tylko w jednym przypadku stwierdzono, że metody Ch. I. B. nie mogą być zastosowane, gdyż otrzymanie dostatecznie wytrzymałego koksu wymagało użycia wysokiego % paku.

7) Ze środków specjalnych zostały rozpoczęte badania nad zastosowaniem paliw stałych do procesu redukcji żelaza.

8) Ze środków finansowych Funduszu Badawczego prowadzone były następujące prace:

a) Ulepszono aparat W. Meyera zmodyfikowany przez prof. W. Świętosławskiego.

Aparat powyższy, dzięki dużej dokładności, nadaje się do badania gęstości substancyj lotnych, do oznaczania łącznej objętości par i gazów wydzielonych podczas termicznego rozkładu węgla, do oznaczania wilgoci w szeregu substancyj, jak węgiel aktywny, koks, zwykłe węgle, materiały pochodzenia roślinnego. Aparat znajdzie zastosowanie do prac prowadzonych w węglowych laboratoriach badawczych. Daleko posunięta dokładność zezwala na prowadzenie prac o charakterze teoretycznym. Mianowicie służyć on może do oznaczania ciężaru cząsteczkowego i gęstości par.

Stosując przyrząd Meyera-Świętosławskiego, osiągnięto dokładność oznaczeń wynoszącą + 0,03%.

b) Wykonano oznaczenia szybkości odgazowania węgli w temp. 380—500°, posługując się aparatem V. Meyera, udoskonalonym przez prof. W. Świętosławskiego.

Opracowano aparaturę do równoczesnego oznaczania wilgoci w węglu, ogólnej objętości par i gazów, wydzielających się przy ogrzaniu węgla do temp. 500—550°, oraz objętości gazu po skondensowaniu par.

c) W zakresie badań kalorymetrycznych prowadzono nadal studia nad efektami cieplnymi krzepnięcia cementów.

Wyniki tych badań ułatwiły pracę kontrolną kierownictwa budowy zapory wodnej w Rożnowie oraz dopomogły dostawcom cementu w dostosowaniu swej produkcji do stawianych im wymagań.

W chwili obecnej Dział Węglowy zatrudnia 11 inżynierów, 1 chemika, 13 laborantów i 12 robotników.

Sprawozdanie z prac Działu Węgla Aktywnego Ch. I. B. wygłosiła inż. H. Starczewska.

W okresie sprawozdawczym Dział Węgla Aktywnego rozszerzył zakres swoich badań, podejmując prace nad ziemiami odbarwiającymi i krzemionką aktywowaną i przekształcając się na Dział Węgla Aktywnego i Mas chłonnych.

I. Badania nad węglem aktywnym obejmowały:

a) dalsze prace nad polepszeniem procesu aktywacji w piecu półtechnicznym,

b) prace nad brykietowaniem surowców używanych do aktywacji: badano wpływ natury surowca i warunków fizyko-chemicznych brykietowania i aktywacji.

c) prace nad zastosowaniem węgli aktywnych odbarwiających, których mieszaniny dają dodatnie odchylenia od prawa addytywności, zarówno dla zdolności odbarwiania, jak i sączalności,

d) prace nad otrzymywaniem i badaniem szeregu węgli absorbcyjnych typu *Colactivit.*

II. W zakresie ziem odbarwiających podjęto systematyczne badania, mające na celu otrzymywanie ziem odbarwiających z surowców krajowych.

W tym celu zbadano szereg bentonitów krajowych, a następnie opracowano metodę aktywacji tych bentonitów. Otrzymane produkty wykazały duże zdolności odbarwiające, nie ustępując ziemiom aktywowanym zagranicznym.

e) opracowano metodę odbarwiania kalafonii ekstrahowanej i zaprojektowano doświadczalną instalację półtechniczną.

III. Chcąc rozszerzyć prace Działu i objąć całokształt techniki adsorbcyjnej, podjęto prace nad otrzymaniem krzemionki aktywnej (silica-gelu) do celów osuszania gazów i cieczy, adsorbcji par i gazów oraz jako nośnika dla katalizatorów.

W okresie sprawozdawczym wygłoszono 2 referaty, do druku zgłoszono 3 komunikaty. W dziale pracuje obecnie 2 inżynierów i 3 laborantów.

Zamierzenia Działu Węgla Aktywnego i Mas Chłonnych na przyszłość:

1) zrealizowanie na skalę przemysłową otrzymania taniego węgla aktywnego dla ludności cywilnej oraz węgli odbarwiających, metodą Ch. I. B.

2) doprowadzenie do przemysłowego otrzymywania ziem odbarwiających z surowców krajowych.

3) stopniowe przekształcenie Działu Węgla Aktywnego i Mas Chłonnych na Dział Techniki Adsorbcyjnej, obejmujący i propagujący zagadnienie techniki adsorbcyjnej, której rozwój jest niezbędny nie tylko dla ulepszenia szeregu metod produkcji krajowej, ale ma również znaczenie dla celów obronności Państwa.

Sprawozdanie z prac Działu Metalurgicznego Ch. I. B. wygłosił prof. dr J. Czochralski.

Podobnie jak w latach ubiegłych, prace Działu Metalurgicznego z powodu braku własnych pomieszczeń były wykonywane na terenie Zakładu Metalurgii i Metaloznawstwa Politechniki Warszawskiej. Przeciętnie zatrudniano całodziennie czterech pracowników. Tematy opracowywane dotyczyły zagadnień z dziedziny aluminium i jego stopów, pojedyńczych kryształów metali oraz korozji.

Problem, mający na celu znalezienie podstawy termodynamicznego ujęcia zjawiska samoulepszania się stopów aluminiowych, został znacznie posunięty naprzód. Badania, kontynuowane przy pomocy aparatury zainstalowanej w ubiegłym roku sprawozdawczym, dostarczyły wiele ciekawego materiału, który pozwala sądzić, że na drodze pomiarów kalorymetrycznych będzie można uzyskać ważne dane o kinetyce efektów

cieplnych, towarzyszących procesowi samoulepszania. Wykonano szereg pomiarów z blokiem duralowym, hartowanym z różnych temperatur, stosując metodę analizy krzywych ogrzewania się badanego materiału, jak również i metodę adiabatyczną. Stwierdzono, że natężenie emisji ciepła w początkowych godzinach po zahartowaniu wzrasta, osiąga maksimum, po czym maleje, tak że praktycznie po 10 dniach ulega całkowitemu wyczerpaniu. W dalszych badaniach przekonano się, że przebieg emisji ciepła w procesie samoulepszania jest w wysokim stopniu zależny od temperatury otoczenia, w której ten proces zachodzi. W temperaturach, różniących się zaledwie o kilka stopni, zmiany są już bardzo wyraźne. Przez podniesienie temperatury wydzielanie się ciepła zostaje wybitnie przyśpieszone i wyczerpuje się o wiele szybciej. Natomiast ogólna ilość ciepła wydzielona w ciągu pełnego przebiegu zjawiska pozostaje ta sama, o ile temperatura hartowania we wszystkich przypadkach była jednakowa.

Dalsze badania, mające na celu wykazanie wpływu poszczególnych składników rozpatrywanych stopów na efekty cieplne w procesie samoulepszania, są w toku.

W pracach nad otrzymywaniem aluminium zajmowano się jedynie opanowaniem warunków prowadzenia elektrolizy stopionych soli chlorku glinowego z chlorkami alkalii. Przede wszystkim starano się ustalić wpływ czystości elektrolitu na przebieg elektrolizy i charakter osadu. W tym celu zmodyfikowano zarówno aparaturę do syntezy chlorku glinowego, jak też i sam elektrolizer w ten sposób, aby uniknąć zanieczyszczenia się elektrolitu w okresie przygotowawczym oraz w czasie prowadzenia elektrolizy. Po szeregu prób przekonano się, że jedynie w przypadku periodycznego dodawania do elektrolitu chlorku ołowiu w ilościach około 0,005% przy gęstości prądu do 2 amp/dm$^2$ i napięciu na elektrodach 3—4 wolt otrzymuje się osad zwarty grubości 2—3 mm, zawierający najwyżej do 3% Pb. Przy gęstościach prądu powyżej 2 amp/dm$^2$, nawet przy stosunkowo dużych ilościach $PbCl_2$ w elektrolicie, nie tworzy się osad zwarty, pomimo że znajduje się w nim około 18% Pb. W wyniku przeprowadzonych prób należałoby stwierdzić, że czystość elektrolitu i dodatek chlorku ołowiu przy odpowiednim prądzie powodują polepszenie się w znacznym stopniu własności uzyskanego osadu. Dotychczas otrzymywano zwarty osad o grubości zaledwie 0,8 mm.

Prace nad elektrolizą aluminium zostały na razie wstrzymane.

W dalszym ciągu prac nad zagadnieniem orientacji kryształów pojedyńczych metali przeprowadzono szereg badań w celu określenia orientacji pojedyńczych kryształów cyny na podstawie figur wytrawionych, refleksji dyslokowanej i warstw kryształów bliźniaczych. Opracowano także diagram twardości pojedyńczego kryształu cyny. W toku są prace nad ilościowym określaniem refleksji pojedyńczych kryształów różnych metali.

Badania prowadzone w dziedzinie korozji stwierdziły, że w przypadku, kiedy czynnik korodujący jest w ruchu (np. w postaci spadających kropel) otrzymujemy o wiele większe straty na wadze oraz silniejszy spadek własności wytrzymałościowych metalu korodowanego niż w przypadku korozji, polegającej na zwilżaniu badanego materiału ośrodkiem korodującym.

Działalność poza terenem Instytutu, tak jak w latach ubiegłych, obejmowała Komisję Normalizacyjną oraz współpracę w zagadnieniach surowcowych.

W omawianym okresie sprawozdawczym ogłoszono siedem prac naukowych i jedną przygotowano do druku.

Pracę o efektach cieplnych w procesie samoulepszania referowano na XI Zjeździe Inżynierów Mechaników Polskich.

S p r a w o z d a n i e z prac D z i a ł u S y n t e z y - K a u c z u k u Ch. I. B. wygłosił inż. K. C y b u l s k i.

Na aparaturze półtechnicznej otrzymano większą ilość keru, przy czym na zlecenie budującej się fabryki kauczu- ku syntetycznego w Dębicy wypróbowano działanie retorty elektrycznej, mającej służyć jako pierwowzór przyszłych retort fabrycznych.

Wyprodukowany produkt został użyty do dalszych laboratoryjnych badań, jak również do fabrycznych prób produkcji najrozmaitszych artykułów gumowych, a mianowicie:

wykonano 60 opon różnych wymiarów posiadających protektor z keru; niektóre z nich przeszły powyżej 30 000 klm.

Produkcja tkanin gumowanych, w szczególności balonowych, została technicznie zupełnie opanowana, co pozwoliło sferom wojskowym na zamówienie w odpowiedniej wytwórni, jednego balonu próbnego, którego gumowa warstwa ochronna jest wykonana całkowicie z keru.

Oprócz powyższych, wykonano cały szereg artykułów gumowych, jak gumileum, uszczelki, wyściółki i kierownice samochodowe, węże, rowerówki itp.

Te prace na fabrykach pozwoliły wyjaśnić, że kauczuk syntetyczny w wielu wypadkach może całkowicie zastąpić kauczuk naturalny.

W zakresie prób laboratoryjnych nad kerem sporo uwagi poświęcono t. zw. kwestii jasnych mieszanek, uzyskując wydatne zwiększenie ich wartości mechanicznych.

Największą jednak uwagę położono na problem polimeryzacji w emulsji.

Znaleziono również drogę otrzymywania mleczka lateksowego. Mleczko to odznacza się b. wysoką trwałością.

Poza wyżej wymienionymi pracami objętymi programem, rozwiązano — dla budującej się fabryki w Dębicy—cały szereg zagadnień.-

Sprawozdanie z prac Oddziału Spirytusowego Ch. I. B. wygłosił dr St. Bąkowski.

Oddział Spirytusowy, współpracujący z Państwowym Monopolem Spirytusowym, pozostaje od maja 1937 r. pod opieką p. dra inż. Stanisława Bąkowskiego, jako doradcy naukowego.

Prace Oddziału Spirytusowego dotyczyły takich zagadnień, jak odwadnianie spirytusu oraz otrzymywanie alkoholu z nowych surowców niekonsumcyjnych, dotychczas nie wyzyskanych.

Zakres i wyniki prac przeprowadzonych są następujące;

1. Opracowano nową metodę odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu.

W aparaturze półtechnicznej zbudowanej w Ch.I.B., a umożliwia jącej przerób ok. 170 l spirytusu/dobę, pod dano odwadnianiu ogółem ok. 2 000 l spirytusu mocy 96,5$^0$ i 92$^0$.

Otrzymany spirytus odwodniony posiasał przeciętnie moc 99,9$^0$.

Na podstawie wyników przeprowadzonych prób w skali półtechnicznej ustalono, że metodą Ch. I. B. otrzymuje się spirytus, odpowiadający w zupełności normom na spirytus odwodniony eksportowy.

Metoda Ch. I. B. ma szereg poważnych zalet w porównaniu z innymi metodami azeotropowymi odwadniania, jak:

a) prostota aparatury i łatwość jej obsługi,

b) mniejszy koszt aparatury,

c) mniejsze zużycie ciepła przy odwadnianiu (ok. 130 kg pary/hl spirytusu odwodnionego wobec 300 kg pary/hl spirytusu przy metodzie Usines de Melle (D.D.S.), obecnie stosowanej w Polsce),

d) niewielkie straty spirytusu, przy czym unika się otrzymywania produktów ubocznych, (ilość produktów ubocznych w innych metodach wynosi ok. 3% spirytusu odwodnionego),

e) bezpieczeństwo pracy z niepalnym i nietrującym chlorkiem metylenu.

Należy zwrócić uwagę na możliwość łatwego przerobu i dostosowania normalnych aparatów gorzelniczych i rektyfikacyjnych do odwadniania za pomocą metody Ch.I.B. Metoda chroniona jest patentowo w kraju i zagranicą.

W związku z nową metodą odwadniania:

opracowano i sprawdzono metodę obliczania liczby półek w kolumnach odwadniających,

zaprojektowano szereg aparatów rektyfikacyjnych, pracujących w sposób periodyczny lub ciągły,

opracowano nową metodę oznaczania wody w cieczach.

W uzupełnieniu tych prac przeprowadzono badania nad otrzymywaniem chlorku metylenu drogą chlorowania chlorku metylu i metanu.

W warunkach laboratoryjnych z 0,8 kg chlorku metylu otrzymywano 1 kg $CH_2Cl_2$ i 0,17 kg $CHCl_3$.

Przy chlorowaniu metanu wydajność w przeliczeniu na chlor wynosiła ok. 99% wyd. teoretycznej, z czego na chlorek metylenu przypadało ok. 41% wyd., na chloroform zaś 58%.

Obie metody zostały zgłoszone do opatentowania.

Nad zagadnieniem odwadniania pracowali: pp. dr inż. Stanisław Bąkowski i mgr Edward Treszczanowicz.

2. Wstępem do prac nad otrzymywaniem spirytusu z surowców niekonsumcyjnych było opracowanie przez p. mgr Edwarda Treszczanowicza monografii p. t.: „Nowe metody i możliwości produkcji spirytusu w Polsce".

Monografia objęła metody wytwarzania alkoholu z drewna, jako surowca taniego i dostępnego w dużych ilościach, torfu oraz ługów posulfitowych.

3. Opublikowano 2 artykuły, przygotowano do publikacji 2 artykuły, wygłoszono 1 referat.

Do ochrony zgłoszono 3 patenty.

Sprawozdanie z prac Działu Analitycznego Ch. I. B. wygłosił inż. J. Pfanhauser.

W porównaniu z latami ubiegłymi, stwierdzamy stały wzrost natężenia pracy we wszystkich oddziałach. Ogółem wykonano w 1937 r. 12 520 oznaczeń dla 2 824 materiałów (w roku 1936—9 512 oznaczeń dla 2 652 materiałów).

Z zestawienia z rokiem 1932 wynika np., że Dział Analityczny wykonuje obecnie pięciokrotnie większą ilość analiz przy dwu i półkrotnie większym personelu oraz dwu i półkrotnie większych wydatkach. Wskaźnik wydajności pracy na jednego pracownika na dzień podniósł się nieco w porównaniu z rokiem ubiegłym z 4,4 do 4,6 oznaczeń ilościowych. Średni koszt jednego oznacze-

nia (wykonanego co najmniej podwójnie) obniżył się z 10,5 do 8,9 złotego. Wpływy i wydatki działu za okres od 1.IV. 37 r. do 31.III 1938 r. mniej więcej się bilansują, wykazując: po stronie wydatków kwotę— zł 111 439,89, po stronie zaś wpływów— zł 109 550,45. Do tego doszły wydatki z Funduszu Badawczego na aparaturę i personel w kwocie zł 20 293,53.

Dział zatrudnia 19 pracowników (14 umysłowych i 5 fizycznych).

Zasadnicze przesłanki, którymi kierownictwo posługiwało się od lat ostatnich w organizacji pracy, uległy dalszemu uzupełnieniu i rozwinięciu.

Poza doborem metod i norm pracy, wyekwipowaniem urządzeń, chronometrażem, szkoleniem i doborem specjalistów dla poszczególnych gałęzi analizy technicznej, należało śledzić bieżącą literaturę, zastępować metody stare nowymi, wprowadzać inne sposoby pracy, opartej na prawach chemii fizycznej, optyki i elektrochemii z częściowym pominięciem analizy na drodze mokrej. Skłoniło to nas do utworzenia oddziału analityczno - teoretycznego. Kosztem około 40 tys. zł. wyposażyliśmy ten oddział w nowoczesne urządzenia spektrograficzne, polarograficzne, potencjometryczne, fotometrię, analityczną lampę dla analizy luminiscencyjnej, mikroskopię itd. W zamówieniu i wykonaniu są urządzenia do rentgenografii dla badania struktur siatki krystalograficznej minerałów, jak glinki, rudy itd., oraz urządzenia do badania korozji metali i niemetali.

Doceniając znaczenie doboru fachowego personelu i naukowej porady, przy organizowaniu oddziału spektrografii i rentgenografii zasięgaliśmy opinii i porad prof. J. Kemuli ze Lwowa, prof. St. Pieńkowskiego i Dr Sołtana z Warszawy. Spektrografię i polarografię powierzyliśmy rutynowanemu specjaliście, Dr M. Michalskiemu, docentowi Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

Dalsza rozbudowa będzie postępować w kierunku tworzenia specjalnych komórek dla badania poszczególnych grup materiałowych. Już dzisiaj mamy takie komórki w zaczątku dla badania skór, badania farb i lakierów, badania materiałów izolacyjnych, materiałów ogniotrwałych itd.

Następuje stopniowe przeobrażenie się Działu Analitycznego w Instytut Badania Materiałów.

W związku z tym wyłaniają się dla Działu nowe, specjalne zadania.

Jednym z ważniejszych będzie zdobycie dla Chemicznego Instytutu Badawczego prywatnego rynku przemysłowego, który chętnie już dzisiaj korzysta w sposób trwały lub doraźny z naszej pomocy analitycznej, przez zlecanie analiz rozjemczych, ekspertyz, porad itp. W wypadku, gdy zagadnienie przekracza nasze kompetencje, kierujemy je do załatwienia do odnośnego działu badawczego Instytutu.

Dla przyszłego Instytutu Badania Materiałów należy przewidzieć osobny pawilon o pojemności 10—12 tys. m³.

---

# O osiągnięciach i perspektywach rozwoju metod wytwarzania podstawowych produktów chemicznych

Przemówienie wygłoszone w dn. 16 maja 1938 na plenum X Międzynarodowego Kongresu Chemicznego w Rzymie.

Remarques générales sur les progrés et les perspectives de développements de la grande industrie chimique.

Discours prononcé le 16 mai 1938 à la Séance Plénière du X Congrès International de Chimie à Rome.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

Nadeszło 11 lipca 1938

Międzynarodowy X Kongres chemiczny zorganizowany został między innymi w tym celu, aby zdać sobie dokładnie sprawę co zawdzięcza ludzkość rozwojowi chemii i jej zastosowań praktycznych. Wydaje się, że żadna inna dziedzina nie może służyć bardziej klasycznym przykładem wielkich zdobyczy, jakie osiągnęła ludzkość dzięki rozwojowi chemii, jak właśnie produkcja podstawowych produktów chemicznych. Jeżeliby chcieć w kilku słowach określić drogę, po której kroczyli chemicy w tej dziedzinie, możnaby to wyrazić w sposób następujący: W oparciu o bezpośrednie doświadczenie poznano dokładnie reakcje chemiczne i własności ciał reagujących, na tej podstawie stworzono teorię przemian fizykochemicznych, która ostatecznie dała podstawę do zracjonalizowania istniejącej produkcji chemicznej oraz do przekształce-

nia jej na masowe wytwarzanie dóbr, czyniących zadość potrzebom miliardowej rzeszy ludzi, zamieszkujących glob ziemski.

### Wielki przemysł — to współczesny przemysł chemiczny.

Przemysł chemiczny przeszedł w końcu wieku ubiegłego i w wieku XX olbrzymią i bardzo prędką ewolucję. Zmieniła ona do gruntu skalę i metody wytwarzania podstawowych produktów chemicznych. To wprowadziło zasadniczą zmianę stosunków, panujących w dziedzinie wielkiego przemysłu wogóle. Jest dziś bowiem rzeczą oczywistą, że wielkim przemysłem, ze względu na masy przerabianych surowców, jest właśnie przemysł chemiczny.

Kilka przykładów wystarczy, aby się o tym przekonać. Dość wspomnieć o metalurgii, opartej na przerobie złóż mineralnych, zawierających metale ciężkie, lekkie i najlżejsze, o koksownictwie, o przerobie smoły pogazowej, o destylacji ropy naftowej, o syntezie benzyn, o syntezie metanolu, amoniaku i innych związków azotowych, nie mówiąc już o współczesnej fabrykacji kwasów, soli i zasad, materiałów budowlanych, mas plastycznych, sztucznego kauczuku i wielu innych produktów chemicznych.

Fabrykacja tych materiałów nie odgrywałaby we współczesnej gospodarce żadnej roli, gdyby nie produkowano ich dziesiątkami lub setkami tysięcy, a nawet milionami ton rocznie. To też, obliczając obecnie produkcję olbrzymiej liczby fabryk chemicznych na dziesiątki i setki wagonów dziennie, innym zgoła okiem oceniać musimy pozostałe działy produkcji przemysłowej. Nie jedna też fabryka mechaniczna, którą dawniej uważano za wielką, wyda się nam zakładem drobnym w porównaniu z kolosami, służącymi do masowej fabrykacji podstawowych produktów chemicznych.

### Prace badawcze i ich wpływ na metody fabrykacji.

Jest rzeczą powszechnie znaną, że do rozwoju dowolnej dziedziny wytwórczości współczesnej potrzebne są szczegółowe badania naukowe, często bardzo oddalone od bezpośrednich celów utylitarnych, do których zostaną wyzyskane. Zasługuje jednak na uwagę rozpatrzenie, jakie działy chemii i chemii fizycznej zostały wyzyskane niemal w całości w technice wytwarzania podstawowych produktów chemicznych, jakie zaś czekają jeszcze wciąż na swe wyzyskanie. W ogólnych zarysach nie będzie błędem, gdy powiemy, że zrobiono niemal całkowity użytek z wiedzy dotyczącej budowy, własności fizycznych i chemicznych oraz sposobu otrzymywania związków chemicznych i ich mieszanin. Dzięki tym badaniom opracowano w wieku ubiegłym wiele metod technicznego otrzymywania związków chemicznych i to nie tylko podstawowych, ale również znacznej liczby innych. W ten sposób właśnie powstał przede wszystkim przemysł organiczny, z fabrykacją barwników i preparatów farmaceutycznych na czele. Przemysł ten nosił nawet wówczas nazwę wielkiego przemysłu organicznego.

Technika wytwarzania podstawowych produktów chemicznych rozwinęła się poza tym dzięki tym wskazaniom, których mogła dostarczyć statyka i kinetyka chemiczna gazów, par i cieczy, a więc dział nauki, którą nazwać można ogólną teorią reakcyj chemicznych.

Wszak wiemy dobrze, że właśnie na poznaniu warunków równowagi chemicznej i prędkości, z jaką ta równowaga może się ustalić, oparto obecnie wszystkie metody fabrykacji całego szeregu podstawowych produktów chemicznych, jak kwas siarkowy, amoniak, uwodornione tłuszcze, nie mówiąc o szeregu innych których produkcja oparta została na nowoczesnych metodach fabrykacji pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym.

Czy potrzebuję dodawać, że dokonał się przy tym wielki przewrót wówczas, gdyśmy jasno zrozumieli, jaką jest rola katalizatorów zarówno w reakcjach dobiegających do stanu równowagi, jak też i takich, których bieg przerywamy przed osiągnięciem równowagi?

Nie mniejszą rolę odegrały badania fizyczne, a więc optyczne, rentgenologiczne i budowy kryształów. One to dały możność oparcia na podstawach naukowych np. współczesnej metalurgii lub termicznej obróbki metali. Od tej chwili przestaliśmy się posługiwać w tej dziedzinie empirią i przeszliśmy do traktowania każdego procesu fabrykacji na podstawach dokładnego poznania własności ciał i zachodzących w nich zjawisk.

Mimo te oczywiste zdobycze, musimy przyznać, że w wielu innych dziedzinach, gdy chodzi o wytwarzanie podstawowych produktów chemicznych, jesteśmy jeszcze dalecy od wyzyskania w pełni wskazań teoretycznych w ogóle, a chemii fizycznej w szczególności. Można też z całą śmiałością wyrazić przypuszczenie, że dalsza wnikliwa analiza fizyko-chemiczna procesów fabrykacji doprowadzić może do zmian bardzo istotnych i korzystnych.

Gdyby się poważyć na wskazanie tych dziedzin badań naukowych, które mogą wpływać na dalsze doskonalenie się form produkcji podstawowych materiałów che-

micznych, wydaje się, że wysunęłyby się na czoło wszystkie te zagadnienia, które związane są z przemianami, odbywającymi się w układach fizycznie i chemicznie niejednorodnych, szczególnie z udziałem jednej lub kilku faz stałych, zwłaszcza rozdrobnionych. Dość jest zacytować kilka przykładów, aby wyjaśnić, o jakie problemy tu chodzi. Tak więc w metalurgii stopów lekkich w szczególności wysuwają się na czoło zagadnienia zmian własności fizycznych metali, zachodzących pod wpływem znikomych dodatków polepszających wartość materiału. Wielkie również znaczenie będzie miało niejednokrotnie wyjaśnienie, dla czego te lub inne zanieczyszczenia, występujące często w ilościach minimalnych, pogarszają materiał często w stopniu bardzo znacznym. Innym, jakże ważnym i ciekawym, zagadnieniem są przemiany zachodzące podczas wulkanizacji kauczuku naturalnego pod wpływem przyśpieszaczy; do nich należy dokładne wyjaśnienie działania środków zabezpieczających kauczuk przed starzeniem; jakże poważną sprawą będzie naukowe wyjaśnienie natury przemian występujących podczas polimeryzacji materiałów tworzących kauczuk syntetyczny.

Własne moje badania nad przemianami, zachodzącymi w piecu koksowniczym wykazały również, jak wiele ma jeszcze do uczynienia fizyko-chemik, chcący należycie wyjaśnić naturę przemian fizycznych, chemicznych i fizyko-chemicznych podczas ogrzewania węgla kamiennego bez dostępu powietrza. Okazało się bowiem, że ogólna analiza fizyko-chemiczna przemian w piecu koksowniczym wyjaśnia wiele zjawisk bardzo istotnych, jeżeli chodzi o racjonalną metodę wytwarzania koksu z węgla spiekającego lub nie spiekającego z użyciem środków wiążących. Odgrywają tu rolę nie tylko prędkość posuwania się w głąb ładunku węgla charakterystycznej fali rozkładu temperatur, nie tylko przebieg zjawiska, zwanego stanem plastycznym węgli spiekających, ale wiele innych właściwości, jak np. zdolność masy plastycznej wiązania w zwartą masę materiałów niespiekających, jak chudy węgiel, koks, półkoks lub węgiel niezdolny do przechodzenia przez stan plastyczny. Analiza taka ujawnia, jaki wpływ wywiera na jakość otrzymywanego koksu kurczenie się masy koksowanej po przejściu przez stan plastyczny, lub jej wydymanie w momencie przechodzenia przez ciastowatą półciekłą konsystencję. Do tego dochodzą zjawiska w t. zw. warstwie krytycznej, a więc w miejscu, gdzie zanika plastyczność spiekającej się masy. W tej to warstewce tworzą się pory w koksie i kanaliki, łączące z sobą te pory. Wszystkie te zjawiska, zachodzące w masie fizycznie i chemicznie niejednorodnej, składają się razem na jeden wspólny proces, zwany mianem koksowania. Poznanie poszczególnych fragmentów tego złożonego procesu daje technikowi wskazówki, jak ma przerabiać węgiel na koks.

Czy mam dodawać, jak wiele szczegółów przypomina nam tutaj ściśle naukowe badania fizyko-chemiczne. Dość wspomnieć o niedawno opracowanej w mojej pracowni metodzie badania spiekalności węgli, lub t. zw. liczbie ich spiekania. Okazało się, że tworząc mieszaniny węgla koksowniczego z antracytem, koksem, półkoksem, węglem chudym lub gazowym niespiekającym i badając ścieralność t. zw. koksów tygielkowych, otrzymujemy krzywe podobne do krzywych prężności par dwóch różnych cieczy. Występują tu bowiem bardzo znaczne odchylenia od prawa addytywności, przy czym obserwujemy nie tylko odchylenia dodatnie i ujemne, ale nawet wyraźnie oznaczone maksima, jak w przypadku azeotropu dodatniego. Węgiel więc spiekający, zmieszany z substancją obojętną, tworzy koks o lepszych własnościach mechanicznych, niż gdyby użyty został bez tej domieszki.

Z badań tych wynika, że analiza fizyko-chemiczna układów niejednorodnych składających się, z kilku faz stałych, daje wskazówki które wykorzystać może technika, aby otrzymać dobry koks nawet w przypadku, gdy koksownia rozporządza węglem gorzej spiekającym.

Równie ciekawym przykładem mogą być współczesne usiłowania oparcia na nowych metodach wydobywania żelaza z rud ubogich w żelazo. O wartości zaproponowanych metod niewątpliwie rozstrzygnie wyzyskanie najbardziej racjonalne wskazań teoretycznych i ich należyte praktyczne zastosowanie.

### Nowe metody produkcji technicznej.

Nie mniejszą doniosłość posiadają zdobycze techniczne, oparte na coraz to dalszym udoskonaleniu aparatury chemicznej i jej odporności na działanie kwasów, zasad, soli, na działanie temperatury lub wysokiego ciśnienia. Można też bez przesady powiedzieć, że, dzięki rozwojowi poszczególnych metod wytwarzania podstawowych produktów chemicznych, powstawały nowe dziedziny wytwórczości materiałów używanych do aparatury chemicznej oraz metod konstrukcji aparatów stosowanych w fabrykach chemicznych. Tak samo, dzięki potrzebom wysuwanym przez chemię przemysłową, rozwijały się poszczególne gałęzie innych dziedzin wiedzy, jak elektrotechnika z prąda-

mi niskich i wysokich napięć, mechanika, metaloznawstwo, technika otrzymywania wysokich i niskich temperatur i wiele innych działów techniki ogólnej.

Gdy chodzi wreszcie o samą technikę przetwarzania olbrzymich ilości surowców na produkty chemiczne użyteczne, doniosłą rolę odegrały dwie ogólne metody, które zadecydowały o wydzieleniu ogólnej technologii chemicznej w odrębną dyscyplinę wiedzy ludzkiej. Obie metody wyrosły na gruncie fabrycznym i z niej biorą początek nawet wówczas, gdy je stosujemy w poszczególnych wypadkach w laboratoriach naukowych. Mam na myśli metodę prowadzenia reakcji chemicznych w sposób ciągły oraz zasadę najdalej posuniętej regeneracji ciepła. Opracowanie tych metod i udoskonalenie ich z uwzględnieniem najmniejszych szczegółów zadecydowało w istocie o imponującym rozroście wielkiego przemysłu chemicznego.

Materiały zastępcze.

Krótkie mój referat byłby niekompletny, gdybym, mówiąc ogólnie o podstawowych produktach chemicznych, pominął zagadnienie zapalające i emocjonujące nie tylko bardzo wielu chemików, ale także opinię społeczną poszczególnych krajów. Większość bowiem państw postawiła sobie za zadanie rozwiązanie sprawy wytwarzania materiałów zastępczych, lub syntetycznego otrzymywania produktów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, których dany kraj przez hodowlę roślin lub zwierząt otrzymać u siebie nie może.

Zagadnienie to łączy się z aktualnymi problematami samowystarczalności poszczególnych krajów i wynikającą z tego chęcią uniezależnienia się od importu tych lub innych surowców, istniejących lub wytwarzanych poza obrębem danego kraju. Oczywiście, w większości przypadków, chodzi tu o surowce pochodzenia tropikalnego. Zdajemy sobie wszyscy sprawę, że problemat ten w zasadzie nie jest nowy. Dość wspomnieć o wysiłkach najtęższych organików ubiegłego stulecia, usiłujących poznać budowę indyga, alizaryny i wielu innych barwników, aby je otrzymać w drodze syntezy chemicznej i syntezę tę urzeczywistnić następnie w skali przemysłowej.

Wiemy również, że usiłowania te zostały zakończone wspaniałym zwycięstwem, a imiona tych sławnych ludzi wpisane zostały złotymi czcionkami do księgi dziejów chemii organicznej. Jednakże rozmiary pracy i dokonanych osiągnięć w chwili obecnej przewyższają wszystko, co uczynione było dawniej w tym zakresie. Do klasycznych dowodów wielkich zwycięstw na tym polu należą: synteza sztucznego kauczuku, sztucznych benzyn, fabrykacja mas plastycznych, zastępczych materiałów tekstylnych, sztucznej skóry i wielu innych materiałów zastępczych. Nie potrzebuję też dodawać, że olbrzymia gałąź wiedzy, jaką się stała obecnie chemia i technologia drewna, rozwinęła się w znacznej mierze pod wpływem tych idei, które pobudziły chemików do wytwarzania materiałów zastępczych.

W perspektywie dalszego rozwoju chemii i jej zastosowań praktycznych, będzie nadal leżeć idea wytwarzania w dowolnym kraju tego wszystkiego, co powstaje pod upalnymi promieniami słonecznymi w pasie tropikalnym, lub tego, co surowiec tropikalny może z pożytkiem zastąpić. Poza tym poszczególne kraje walczyć będą uparcie również o to, aby się uniezależnić w stopniu jak największym od przygodnego i dla wielu z nich niesprawiedliwego rozmieszczenia bogactw mineralnych na naszym globie.

Gdybyśmy więc chcieli w paru zdaniach ująć, co dała chemia ludzkości w zakresie produktów chemicznych podstawowych, potrzebnych do zorganizowania współczesnego życia zbiorowego, odpowiedź byłaby następująca: **nauka ta doprowadziła do poznania składu i budowy związków chemicznych, wskazała warunki ich powstawania i sposoby wytwarzania, dała metody technicznej produkcji wielkich mas tych produktów, wreszcie wynalazła i nadal usiłuje wynaleźć sposoby zastąpienia wielu materiałów użyteczności powszechnej przez produkty syntetyczne, dostępne każdemu narodowi niezależnie od miejsca jego osiedlenia się na naszym globie ziemskim.**

# Badania nad otrzymywaniem materiałów pędnych ze smoły niskotemperaturowej.

Recherches sur la préparation des combustibles liquides à partir du goudron obtenu aux températures basses

BONIFACY WIĘCŁAWEK

Chemiczny Instytut Badawczy.

*Komunikat 96*

Nadeszło 31 maja 1938

Podczas wojny i w latach powojennych możliwości zastosowania prasmoły (inaczej zwanej smołą pierwotną lub niskotemperaturową) i jej pochodnych, jako paliwa były obszernie rozważane i opracowywane głównie w Niemczech i Anglii[1]), i aczkolwiek bardzo wiele zrobiono od tego czasu, ogólna sytuacja nie uległa większym zmianom. Początkowo w Anglii dokuczliwa plaga dymu w wielkich miastach zwróciła uwagę, na półkoks, jako materiał doskonale nadający się do użytku domowego z uwagi na jego bezdymne spalanie i możność przerabiania produktów ubocznych łącznie ze smołą koksowniczą. W Niemczech natomiast, wobec braku ropy naftowej w czasie wielkiej wojny, zwrócono baczną uwagę na prasmołę, jako surowiec do wyrobu paliwa ciekłego i olejów smarnych, bowiem usiłowania, aby używać smoły pierwotnej wprost jako paliwa nie powiodły się.

Wprawdzie smoła pierwotna wydestylowana z węgla w temperaturach 500—600° posiada znaczną ilość węglowodorów parafinowych i naftowych, jednak obecność dużych ilości fenoli i zanieczyszczeń związkami siarki, utrudniała zastosowanie takiego produktu do napędu. Próbowano prasmołę lub jej destylaty stosować do napędu silników Diesla, jednak ze względu na dużą zawartość popiołu, wolnego węgla i paku oraz wysoką temperaturę zapłonu, poprzestano na badaniach teoretycznych.[2])

Oleje pędne z prasmoły posiadały dotąd również małe zastosowanie. Mimo możliwości przerobu cięższych frakcji prasmoły na oleje pędne o znacznym ciężarze właściwym, niskiej temperaturze zamarzania, odpowiednich granicach wrzenia i dostatecznej wiskozie, nie znalazły te produkty właściwego zastosowania z następujących powodów:

1. Ilość produkowanych olejów pędnych jest w stosunku do ogólnego zapotrzebowania niewielka.

2. Oleje smołowe różnią się od olejów z ropy znacznie mniejszym stosunkiem H:C. Na przykład dla oleju kreozotowego ze smoły niskotemperaturowej stosunek ten waha się w granicach 0,8—1,2, a dla ropy wynosi 1,7.

3. Oleje smołowe posiadają wysoką temperaturę samozapłonu (400—500°) i nie mogą być używane do motorów o takim sprężaniu, przy którym wymagana jest niska temperatura zapłonu, gdzie więc stosowane są oleje z ropy o temperaturze samozapłonu 250°.

Próby podwyższenia wartości olejów przez mieszanie ich ze znacznymi ilościami dobrego oleju dieslowego z ropy, dodawanie małych ilości związków podwyższających liczbę cetenową, nie dały również praktycznych wyników.

Ostatnio zwrócono uwagę na użycie olejów średnich[3]) do napędu motorów o zapłonie iskrowym, szczególnie dla autobusów. Olej kreozotowy, pozbawiony został częściowo lub całkowicie związków kwaśnych i benzenu. Aby utrzymać w roztworze pewne ilości antracenu i naftalenu w niskich temperaturach, pozostawiano w oleju całą zawartość solventnafty. Takie paliwo posiadało te korzyści, że było tanie i o wysokiej liczbie oktanowej w porównaniu z paliwem z ropy naftowej. Jednak trudność uzyskania zapasów paliwa o jednakowym składzie, duży koszt przerobu przy oczyszczaniu chemicznym, komplikacje związane z koniecznością używania benzyny do rozruchu motoru, wzrost mechanicznych trudności i obsługi, na skutek powstawania sadzy i gumowania świec oraz odrażający zapach gazów wydechowych nie pozwoliły na praktyczne zastosowanie tego rodzaju paliwa.

Na skutek trudności w znalezieniu odpowiedniego zastosowania dla prasmoły i jej produktów, zwrócono uwagę w kierunku przerobu smoły drogą krakingu i uwodornienia. Proces krakowania jednak wydaje się

---

[1]) Fischer. Ges. Abh. Kenntnis Kohle, 1930—1936 D. Hicks, J. G. King. Fuel Research Techn. Pap. nr. 34. 1931 J. C. King, C. M. Cawley, *Tar as a fuel.* J. Inst. Petral. Techn. 595, 1936.

[2]) J. Maerks. *Die Verwendung von Steinkohlenteerölen und Teerölgemischen in schnellaufenden Dieselmotor.* Glückauf **72**, 705 (1936).

[3]) J. Robert i A. Jenkner. *International coal carbonization*, 431, 1934.

nieużytecznym, gdyż otrzymane benzyny w ilości ok. 20% posiadają dużą zawartość węglowodorów nienasyconych o charakterze nietrwałym, powodujących stałe zmiany jakości benzyny przez żywiczenie, a duże pozostałości koksu nie posiadają specjalnego zastosowania.

W Polsce zagadnienie prasmoły powstało przy opracowywaniu ulepszania metod koksowniczych. W Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego opracowano, pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego metodę opartą na dwu procesach termicznej obróbki materiału koksowniczego dla węgli gazowo-spiekających z których pierwszym jest proces półkoksowania. Z tym związany problem smoły pierwotnej, otrzymywanej w większych ilościach aniżeli w procesach zwykłego koksowania, nasuwa konieczność rozwiązania zagadnienia zbytu smoły pierwotnej, a więc podniesienia rentowności zmodyfikowanej przeróbki węgli polskich na koks[4]). Dla tego też równolegle do prac nad półkoksowaniem, zajęto się w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego zagadnieniem odpowiedniego zużytkowania prasmoły.

Jednocześnie wzrost zapotrzebowania na materiały pędne, wobec zmniejszającego się wydobycia rocznego ropy naftowej, wymaga zwrócenia uwagi i poczynienia prób nad otrzymywaniem benzyn z innych surowców.

Badania lat ostatnich, a szczególniej badania wykonane w Anglii, w Fuel Research Station East Greanwich, wykazują, że smoła pierwotna jest dobrym materiałem do przerobu na benzynę przez uwodornienie metodą ciśnieniową lub bez ciśnienia.[5])

Tematem pracy niniejszej jest wykazanie, że benzyna wydzielona ze smoły pierwotnej, otrzymywanej z pieców doświadczalnych bezprzeponowych Chemicznego Instytutu Badawczego, jest dobrym środkiem napędowym, jak również i benzyna z cięższych frakcji prasmoły uwodorniona pod ciśnieniem. Temat ten podzielono na dwie części, omawiające oddzielnie własności benzyny wydzielonej z produktów destylacji węgla i oddzielnie z olejów średnich i ciężkich uwodornionych pod ciśnieniem. Wreszcie podano zastawienie i porównanie otrzymanych przy tym wyników.

1. Benzyna wydzielona z produktów destylacji węgla.

W procesie półkoksowania, to jest odgazowania węgla w niskich temperaturach, nie przekraczających 600°, nie zachodzi jeszcze żaden daleko idący rozkład termiczny, tak, że lekkie frakcje zebranej prasmoły, posiadają dużą zawartość węglowodorów o charakterze parafinowym, olefinowym i aromatycznym. Według ostatnich prac D. Hicksa i J. C. Kinga[6]), przeciętny stosunek tych trzech grup związków węglowodorowych wynosi dla benzyny z produktów destylacji węgla, 3:1:2 w porządku wskazanym w tablicy 1.

Tablica 1.

| Temperatura koksowania | 450 | 500 | 550 | 600 |
|---|---|---|---|---|
| Węglowodory aromat. | 27,9 | 32,3 | 36,4 | 48,2 |
| ,, nienasyc. | 23,3 | 23,3 | 28,1 | 19,7 |
| ,, paraf. i naft. | 48,8 | 44,5 | 35,5 | 32,1 |

Wydajność całkowita niżej wrzących węglowodorów nie jest jednak duża i wynosi około 18 litrów na tonę węgla.

Aby więc otrzymać potrzebną ilość benzyny do wykonania oznaczenia, należało przedestylować z kotła żelaznego o pojemności 100 litrów, w kilku porcjach prasmołę w ogólnej ilości 400 kg oddestylowując frakcje do 230°. Po powtórnej destylacji frakcji do 230° odebrano benzynę do 170°C. Frakcja do 170°, jako benzyna surowa, zawierała jeszcze do 10% fenoli i 2% zasad pirydynowych, które usunięto rafinując 20% roztworem wodorotlenku sodowego i 80% roztworem kwasu siarkowego.

Ilość i stężenie kwasu siarkowego wpływa znacznie na zawartość związków nienasyconych i powoduje przy oczyszczaniu znaczne straty benzyny. Aby uniknąć tych strat, wykonano szereg prób wstępnych, badając zależność potrzebnego stężenia kwasu od ilości związków nienasysonych w benzynie, dających po dłuższym staniu związki barwne żywiczne. Okazało się, że benzyna oczyszczana kwasem siarkowym 70%, wymyta i przedestylowana posiada jeszcze ostry zapach, wystawiona na działanie światła po kilku dniach zmienia zabarwienie z bezbarwnej w żółtą i jasnobrązową, a na dnie naczynia zbierają się większe ilości osadu żywicznego o kolorze ciemnobrązowym.

Poniżej podane porównanie benzyny

[4]) Prof. dr W. Świętosławski, Przemysł Chem. 18. 561 (1934).

[5]) W Niemczech i Anglji opracowano metody uwodarniania bez ciśnienia olejów kwaśnych i frakcji smół o wysokiej zawartości fenoli do węglowodorów aromatycznych szeregu benzenowego C. Cawley. C. Han i J. King, *The Hydrogenation—Craking of Creosote*. Soc. Chem. Ind. 54, (1935)

Dział Węglowy Chem. Inst. Badaw. zajmuje się zagadnieniem uwadarniania bez ciśnienia olejów smołowych o czym ukaże się osobna praca.

T. Bahr i K. Wiedeking. *Über die Kathalytische Reduktion von Teerphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen*, Ges. Abh. Kenntnis Kohle 183. 1936.

[6]) l. c.[1])

z prasmoły, oczyszczonej kwasem siarkowym 70% i 80%, wykazuje zmniejszającą się ilość węglowodorów nienasyconych, w miarę wzrostu stężenia kwasu z jednoczesną poprawą jakości benzyny przez zmniejszanie się żywiczenia (*gum-test*).

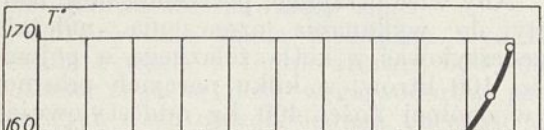
| Benzyna oczyszczona | węgl. nienasyc. | sucha pozost. w mg/100 cm² |
|---|---|---|
| 70% $H_2SO_4$ | 16% | 29 |
| 80% $H_2SO_4$ | 4,6% | 3 |

Benzynę rafinowaną po osuszeniu nad chlorkiem wapnia, destylowano z wysokiej kolumny Le-Bel-Henningera w granicach 50⁰—180⁰.

Straty rafinacyjne i destylacji wynosiły do 18%, licząc na benzynę surową. Należy jednak odliczyć z tego 10% fenoli oraz 2% zasad pirydynowych tak, że zaledwie 6% węglowodorów o charakterze związków nietrwałych, łatwo polimeryzujących się, zostało usunięte przy oczyszczaniu benzyny ze smoły niskotemperaturowej.

Oczyszczona benzyna jest bezbarwna, o specjalnym zapachu aromatycznym, wystawiona na działanie światła słonecznego nie żółknie i nie wytrąca osadów barwnych (w ciągu 60 dni).

Ciężar właściwy zmierzony piknometrycznie przy $20^0$ =0,8526
Wiskoza przy $20^0$ w stopniach E=1,01⁰
Ciepło spalania w Kal/kg =10393 Kal



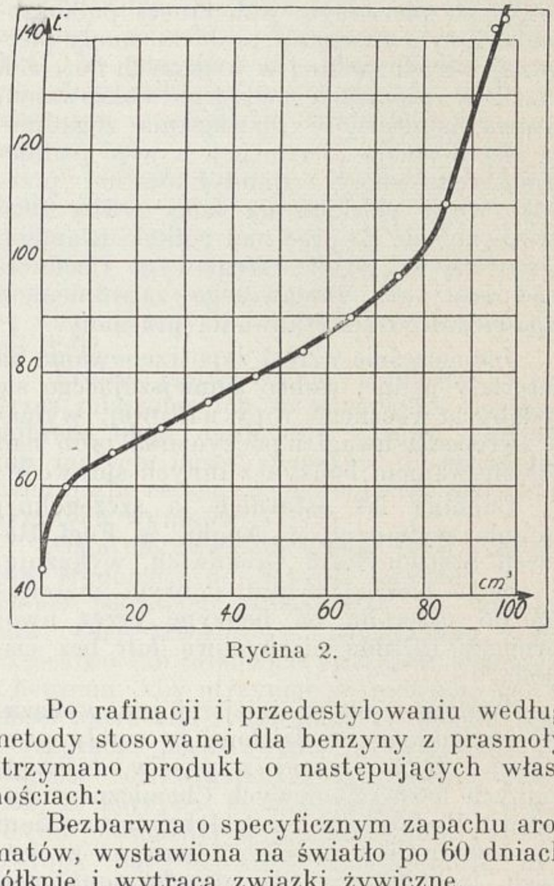

Rycina 1.

Skład elementarny . . . . . C=89,1% H=11,1%
Stosunek H:C =1,5
Destylacja Englera jak na rycinie 1.

| $t^0$ | $cm^3$ | $t^0$ | $cm^3$ |
|---|---|---|---|
| 112 | 0 | 145,5 | 55 |
| 121 | 5 | 149 | 65 |
| 127 | 15 | 152,5 | 75 |
| 132,5 | 25 | 157 | 85 |
| 137 | 35 | 164 | 95 |
| 141 | 45 | 169 | 99 |

Stąd średnia temperatura wrzenia (*Kennziffer=average boiling point*) =142,7⁰

Oddzielnie oznaczone własności chemiczne benzyny zaadsorbowanej na węglu aktywnym z gazu w procesie półkoksowania: wydajność zaadsorbowanej benzyny, wywynosiła 8 g/m³ gazu.




Rycina 2.

Po rafinacji i przedestylowaniu według metody stosowanej dla benzyny z prasmoły otrzymano produkt o następujących własnościach:

Bezbarwna o specyficznym zapachu aromatów, wystawiona na światło po 60 dniach żółknie i wytrąca związki żywiczne.

Ciężar właściwy przy $20^0$ =0,776
Ciepło spalania w Kal/kg =10408
Skład elementarny: C=87,2% H=12,8%
Stosunek H:C =1,7
Destylacja Englera jak na rycinie 2.

| $t^0$ | $cm^3$ | $t^0$ | $cm^3$ |
|---|---|---|---|
| 45 | 0 | 84 | 55 |
| 60 | 5 | 90 | 65 |
| 66 | 15 | 97,5 | 75 |
| 70,5 | 25 | 110,5 | 85 |
| 75 | 35 | 142 | 95 |
| 79,5 | 45 | 144 | 97 |

Średnia temperatura wrzenia = 87,5⁰

Skład chemiczny benzyn oznaczono metodą Riesenfelda i Bandtego z za-

stosowaniem poprawek, zaczerpniętych z pracy H. Burstina i J. Winklera[7])

| Węglowodory | Benzyna z prasmoły | Benzyna z gazu przez adsorbcję na węglu akt. |
|---|---|---|
| nienasycone . . | 4,6 | 7,1 |
| aromatyczne . . | 67,0 | 53,6 |
| parafinowe . . . | 18,0 | 31,6 |
| naftenowe . . . | 10,4 | 7,7 |

Benzyna wydzielona z gazu po adsorbcji na węglu aktywnym posiada w swym składzie znacznie większą ilość węglowodorów parafinowych w porównaniu z benzyną z prasmoły, a mniejszą węglowodorów aromatycznych. Jest znacznie lżejsza, posiada średnią temp. wrzenia 87,5° w porównaniu z 142,7° dla benzyny z prasmoły. Wykazuje również większe własności przeciwstukowe. Pomiary wykonane na motorze C. F. R., metodą *Motor Method*, dały następujące liczby:

Benzyna z prasmoły liczba oktanowa=78
,, z gazu przez adsorbcję ,, =80

**Benzyna z olejów średnich i ciężkich prasmoły uwodorniona pod ciśnieniem w obecności katalizatora molibdenowego.**

Prasmołę z pieców doświadczalnych Chemicznego Instytutu Badawczego rozdestylowano w granicach do 340°, otrzymując 54% w przeliczeniu na smołę surową oleju o zabarwieniu zielonym o 29% fenoli, o ciężarze właściwym (przy 20°) C=0,999 i krzywej destylacji Englera podanej na rycinie 3.

| t⁰ | cm³ | t⁰ | cm³ |
|---|---|---|---|
| 97 | 0 | 292 | 55 |
| 190 | 5 | 312 | 65 |
| 210 | 15 | 334 | 75 |
| 225 | 25 | 356 | 85 |
| 238 | 35 | 364 | 95 |
| 264 | 45 | | |

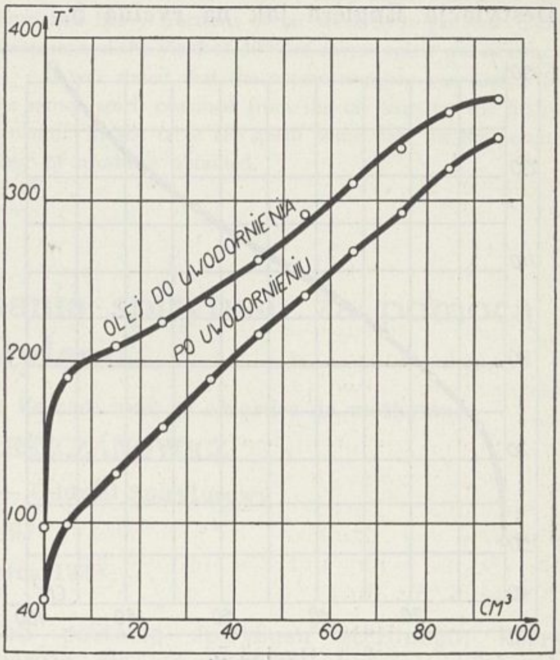
Uwodornianie przeprowadzono w czterolitrowym autoklawie leżącym, firmy Andreas Hofer w Mülheim-Ruhr zbudowanym ze specjalnej stali nierdzewnej. Mieszanie zawartości autoklawu odbywało się dzięki obrotowi autoklawu wzdłuż osi poziomej. Autoklaw ogrzewano w piecu elektrycznym silitowym (rycina 4).

Z jednego kg oleju po uwodornieniu, otrzymano 806 g produktów o c. właśc. 0,919 i krzywej Englera podanej na rycinie 3, średnia temp. wrzenia = 214°.

| t⁰ | cm³ | t⁰ | cm³ |
|---|---|---|---|
| 52 | 0 | 242 | 55 |
| 99 | 5 | 269 | 65 |
| 130 | 15 | 293 | 75 |
| 159 | 25 | 321 | 85 |
| 189 | 35 | 340 | 95 |
| 218 | 45 | | |

[7]) H. Burstin i J. Winkler. Przemysł Chem. **12**, 447, (1928).

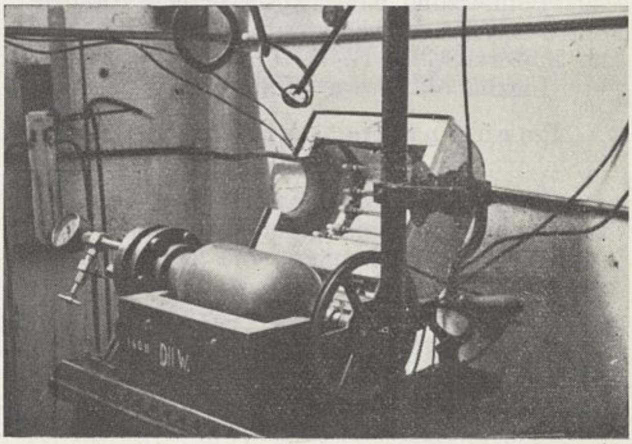
Po destylacji frakcjonowanej, otrzymano 31,7% benzyn wrzących do 200°. Produkt ten jako surowa benzyna, nie zawierał już śladów fenoli, przy tym wyraźny zapach siarkowodoru i amoniaku pozwalał przypuszczać, że wziązki organiczne azotu i siar-




Rycina 3.

ki zredukowane zostały do związków najprostszych, t.j. siarkowodoru i amoniaku.

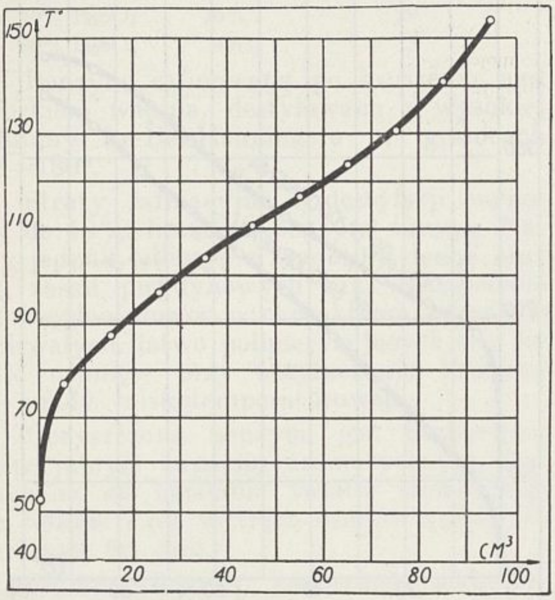
Niewielkie ilości roztworu wodorotlenku sodowego i 80% kwasu siarkowego wystarczyły do rafinacji surowej benzyny, a straty porafinacyjne wyniosły zaledwie 2%.



Rycina 4.

Benzyna z uwodornienia pod ciśnieniem, oczyszczona chemicznie i przedestylowana jest bezbarwna, o słabym zapachu produktów naftowych, wystawiona na działanie światła po 60 dniach nie żółknie.

Ciężar właściwy w 20° . . . . =0,794
Wiskoza w 20° w stopniach E . = 0,96
Ciepło spalania w Kal/kg . . . = 10717
Skład elementarny . . . . . C=87,6%
H=12,1%
Stosunek H:C . . . . . . . =1,6
Destylacja Englera jak na rycina 5.




Rycina 5.

| t° | cm³ | t° | cm³ |
|---|---|---|---|
| 53 | 0 | 118 | 55 |
| 77 | 5 | 124,5 | 65 |
| 89 | 15 | 131,5 | 75 |
| 98 | 25 | 141 | 85 |
| 105 | 35 | 154 | 95 |
| 112 | 45 | | |

Średnia temp. wrzenia=115°

Pomierzono właściwości przeciwstukowe dla benzyny z uwodornienia pod ciśnieniem na motorze C. F. R. metodą *Motor Method*.

Liczba oktanowa=75,6

### Porównanie otrzymanych wyników.

Proces uwodorniania prasmoły łącznie z częściowym krakingiem daje dobre wyniki. Otrzymana benzyna nie ustępuje benzynie z ropy naftowej, posiadając takie zalety, jak odpowiednie granice wrzenia, brak zanieczyszczeń związkami siarki, niekosztowną rafinację i wysokie własności przeciwstukowe. Ta ostatnia właściwość jest jednak uwarunkowana kierunkiem procesu, temperaturą, ciśnieniem i ilością użytego wodoru.[8]) Przy produkcji benzyn, należy ustalić tak warunki procesu, aby przyłączanie wodoru było minimalne, a otrzymany produkt reakcji posiadał charakter aromatyczny, a więc dawał paliwo o pożądanych własnościach przeciwstukowych. Surowy olej na przykład otrzymany przez uwodornienie pod ciśnieniem, poddany ponownemu uwodornieniu w celu zwiększenia wydajności benzyn lekkich, przereagował przy ciśnieniu początkowym 150 atm, w tym kierunku, że zwiększyła się ilość benzyny o 8%, jednak liczba oktanowa benzyny otrzymanej w tych samych granicach wrzenia, spadła o 5 jednostek.

Analiza gazowa, po ukończonej reakcji uwodornienia, wykazała wzrost metanu z 1,4% do 12%, co należy tłumaczyć dalej posuniętym rozerwaniem pierścieni i łańcuchów bocznych węglowodorów o budowie złożonej na związki prostsze.

Benzyna wydzielona z produktów destylacji węgla w temperaturze do 600° przez destylację prasmoły lub z adsorbcji na węglu aktywnym lżejszych węglowodorów z gazu, produkowanego w procesach półkoksowania, jest dobrym środkiem napędowym o wysokich własnościach przeciwstukowych. Mimo dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, nie posiada w swym składzie pierwszego przedstawiciela tej grupy węglowodorów benzenu, co usuwa obawę zestalenia się paliwa w niższych temperaturach.

Pomiar własności przeciwstukowych benzyny z uwodornienia wykazał mniejszą liczbę oktanową, niż dla benzyny z prasmoły, co należy tłumaczyć większą zawartością węglowodorów aromatycznych i obecnością węglowodorów nienasyconych w benzynie wyodrębnionej z produktów destylacji węgla.

Oznaczenie liczby oktanowej wykonano w Laboratorium Maszyn Cieplnych Politechniki Warszawskiej. Kierownikowi Laboratorium, p. Prof. B. Stefanowskiemu, uprzejmie dziękuję za umożliwienie wykonania pomiarów na motorze C. F. R., a p. inż. J. Dowkontowi za pomoc i cenne wskazówki podczas pracy.

[8]) M. Pier. (Ludwigshafen Opau). *Synthetische Treibstoffe und Öle*. Referat z kongresu w Londynie 1937.

PORÓWNANIE OTRZYMANYCH WYNIKÓW.

| Benzyna | C. wł. w 20° | Stosunek H : C | Ciepło spalania Kal/kg | Skład chemiczny — węglowodory: nienas. | aromat. | paraf. | naft. | L. oktanowa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| z produktów destyl. węgla . . . | 0,852 | 1,5 | 10390 | 4,6 | 67,0 | 18,0 | 10,7 | 78 |
| z gazu . . . . . . . . . . | 0,776 | 1,7 | 10400 | 7,1 | 53,6 | 31,6 | 7,7 | 80 |
| z olejów średnich i ciężkich prasm. przez uwodorn. . . . . . . | 0,794 | 1,6 | 10716 | — | 52,0 | 21,8 | 26,2 | 75 |
| z olejów przez powtórne uwodorn. | 0,763 | 1,7 | 10708 | — | 45,0 | 32,0 | 23,0 | 70 |

Zestawienie wyników

Wydzielono lekkie frakcje z produktów destylacji węgla w procesie półkoksowania i uwodorniono pod ciśnieniem oleje średnie i ciężkie prasmoły, otrzymując do 30% lekkich benzyn.

Stwierdzono, że benzyna wydzielona z produktów destylacji węgla posiada liczbę oktanową wyższą, niż benzyna z uwodornienia pod ciśnieniem.

W zestawieniu podano niektóre własności benzyn dla porównania i charakterystyki otrzymanych produktów.

SUMMARY.

It was separated light fractions from distillation products of coal carbonised in low temperature, and the medium and heavy fractions of tar were hydrogenated under pressure, and the yield of 30% of motor spirit was obtained.

It was stated that the octane number was higher for the motor spirit obtained from the tar than by the hydrogenation. In the table are given some data for the caracteristic of products obtained.

---

# Azeotropowa metoda odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu.

Une méthode azéotropique de déhydratation de l'alcool avec le chlorure de méthylène

S. BĄKOWSKI i E. TRESZCZANOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Oddział Spirytusowy

Komunikat 97

Nadeszło 28 czerwca 1938

Zagadnienie otrzymywania spirytusu odwodnionego na zasadzie wyzyskania zjawiska azeotropii znalazło szereg rozwiązań. Jako środki odwadniające stosuje się głównie trójchloroetylen oraz mieszaniny benzenu i benzyny.

Cechą wspólną wymienionych środków odwadniających, niekorzystną z punktu widzenia ekonomii cieplnej procesu odwadniania, jest to, że tworzą one zespoły azeotropowe trójskładnikowe: środek odwadniający—alkohol etylowy—woda.

Benzen np. tworzy z alkoholem i wodą azeotrop o składzie wagowym: benzenu 74%, alkoholu 18,5%, wody 7,5%.

Mieszanina ta, destylując z kolumny odwadniającej, ulega rozwarstwieniu w rozdzielaczu na dwie warstwy, które należy z kolei przerabiać w celu regeneracji alkoholu i środka odwadniającego.

Dolną warstwę [1]), która na 100 obj. heteroazeotropu stanowi 16 obj. i zawiera tylko 5,1 obj. wody, alkohol oraz pewną ilość benzenu, przerabia się najpierw w kolumnie pomocniczej, przy czym część wody wraca znów do rozdzielacza pod postacią mieszaniny trójskładnikowej. Pozostały uwodniony spirytus poddaje się destylacji w tak zwanej kolumnie wzmacniającej, przy czym znów część wody wraca do obiegu pod postacią spirytusu stężonego, który kieruje się do głównej kolumny odwadniającej.

Górna warstwa, składająca się głównie z benzolu, dość znacznej ilości alkoholu oraz zawierająca ok. 1,4 obj. wody na 100 obj. heteroazeotropu, zawraca do obiegu, t. j. na kolumnę odwadniającą.

W innych odmianach tej samej metody unika się wprawdzie stosowania kolumny benzolowej, lecz wówczas, w celu lepszego rozwarstwienia mieszaniny azeotropowej i oddzielenia środka odwadniającego od spirytusu, trzeba stosować dodatkowe zasilanie aparatu wodą.

Gdy produktem wejściowym dla otrzymywania spirytusu odwodnionego jest surówka, zawierająca jako zanieczyszczenie aldehyd octowy, zachodzi konieczność usuwania tego zanieczyszczenia w toku procesu odwadniania. Wymaga to zastosowania dodatkowego skraplacza, rozdzielacza i kolumny przedgonów. Ze względu na homogenizujące działanie aldehydu, który sprzyja wzajemnemu rozpuszczaniu warstw i utrudnia ich rozwarstwienie w rozdzielaczu, należy dodatkowo doprowadzać wodę, co jest zawsze niepożądane w procesie odwadniania. Otrzymuje się poza tym jako produkt odpadkowy w ilości około 3% przedgony, zawierające prócz niewielkiej stosunkowo ilości samego aldehydu spirytus zanieczyszczony środkiem odwadniającym. Analogiczne zjawiska występują w procesie odwadniania spirytusu, przy użyciu ja-

---

[1]) Skład dolnej warstwy heteroazeotropu jest następujący:

12% obj. benzenu
58% „ alkoholu
30% „ wody

ko środka porywającego mieszanki benzolu z benzyną[2]) lub trójchloroetylenu.

Wszystkie stosowane dotychczas azeotropowe metody odwadniania wymagają dość złożonej aparatury, a przy tym są nieekonomiczne pod względem cieplnym dla tego, że całkowity proces odwadniania i oczyszczania spirytusu zachodzi w kilku kolumnach, przy czym duże ilości ciepła zużywa się na regenerację alkoholu i stężanie odzyskanego spirytusu.

Zadaniem, któreśmy sobie postawili, było opracowanie bardziej ekonomicznej i prostej metody azeotropowego odwadniania, opartej na wynalezieniu i zastosowaniu takiego środka porywającego, który by tworzył mieszaninę azeotropową z wodą, nie tworzył zaś azeotropu dwuskładnikowego z alkoholem, ani trójskładnikowego z alkoholem i wodą.

Wybór środka odwadniającego.

W tym celu sporządzono zestawienie składów i temperatur wrzenia mieszanin jakie tworzą woda i alkohol etylowy z różnymi ciałami azeotropującymi. Ograniczono się przy tym jedynie do substancyj prostych, tanich i łatwo dostępnych, należących do grupy węglowodorów, chloropochodnych węglowodorów i estrów alifatycznych.

[2]) S. Sosnowski i E. Treszczanowicz. Przemysł Chem. 20, 74 (1936).

Ponieważ zaczerpnięty z literatury materiał był niekompletny, wykonano dodatkowo oznaczenia składu i temperatur wrzenia niektórych azeotropów. Posługiwano się przy tym metodą, polegającą na rozfrakcjonowywaniu sporządzonych mieszanek dwu i trójskładnikowych. Jest to metoda bardzo prosta i dla danego celu dostatecznie dokładna.[3])

Zestawienie składów i temperatur wrzenia mieszanin azeotropowych podano w tablicy 1.

Na podstawie tej tablicy wymienione substancje azeotropujące można podzielić na dwie grupy: na związki, które tworzą mieszaniny azeotropowe dwuskładnikowe z alkoholem i trójskładnikowe z alkoholem i wodą, oraz na nieliczne zresztą substancje, tworzące jedynie mieszaniny dwuskładnikowe z wodą.

Substancje, należące do drugiej grupy, są specjalnie interesujące z punktu widzenia ich zastosowania do odwadniania spirytusu, gdyż podczas destylacji azeotropowej zabierają samą wodę, nie porywając jednocześnie alkoholu. Do grupy tej należą octan metylu i chlorek metylenu.

Ponieważ wydzielenie wody z azeotropu

[3]) Wyniki badań, dotyczących mieszanin chlorku metylenu z wodą i alkoholem, ogłoszono w publikacji p. t. *Nowa azeotropowa metoda oznaczania zawartości wody w cieczach.* S. Bąkowski i E. Treszczanowicz. Przemysł Chem. 21, 204 (1937).

TABLICA 1.

I składnik—środek azeotropujący; II składnik—alkohol etylowy; III składnik—woda.

| Środek azeotropujący | | Azeotrop dwuskładnikowy środek azeotrop.—alkohol etylowy | | | Azeotrop trójskładnikowy środek azeotropujący—alkohol etylowy — woda | | | | Azeotrop dwuskładnikowy środek azeotropujący - woda | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | skład w % wagowych | | temp. wrzenia | skład w % wagowych | | | temp. wrzenia | skład w % wagowych | | temp. wrzenia azeotropu |
| Nazwa | t. wrz. °C | I | II | °C | I | II | III | °C | I | III | °C |
| n-pentan | 36 | | | 28,8*) | | | | 27,1*) | 98,63*) | 1,37*) | 34,5*) |
| n-heksan | 69 | 79*) | 21*) | 58,5 | 82,4*) | 12,9*) | 4,6*) | 56,2*) | 96,45*) | 3,54*) | 61,75*) |
| n-heptan | 98,5 | 52*) | 48*) | 72*) | 61,33*) | 32,1*) | 6,56*) | 69,5*) | 87*) | 13*) | 79,4*) |
| benzen | 80,2 | 67,7 | 32,3 | 68,2 | 74,1 | 18,5 | 7,4 | 64,9 | 91,2c) | 8,8*) | 69,3*) |
| toluen | 111 | 32 | 68 | 76,7 | | | | 74,6 | 80,4*) | 19,6*) | 84,1*) |
| cykloheksan | 80,81 | 69,5 | 30,5 | 64,9 | 76 | 17 | 7 | 62,1 | 91,5*) | 8,5*) | 69,6*) |
| cykloheksadien 1,3 | 80,8 | 66 | 34 | 66,7 | 73 | 20 | 7 | 63,6 | 91,0*) | 9,0*) | 68,9*) |
| cykloheksen | 82,81 | 65 | 35 | 66,7 | 73 | 20 | 7 | 64,5 | 90*) | 10*) | 70,8*) |
| octan metylu | 57 | — | — | — | — | — | — | — | 96,5 | 3,5 | 56,5 |
| octan etylu | 77,11 | 69,2 | 30,8 | 71,8 | 83,2 | 9 | 7,8 | 70,3 | 91,8 | 8,2 | 70,4 |
| chlorek metylenu | 41 | — | — | — | — | — | — | — | 98,5*) | 1,5*) | 38,1*) |
| chloroform | 61,2 | 93,2 | 6,8 | 59,3 | 92,5 | 4 | 3,5 | 55,5 | 97,5*) | 2,5*) | 56,15*) |
| czterochlorek węgla | 76,7 | 84,15 | 15,85 | 64,95 | 85,5 | 10 | 4,5 | 62 | 96,25*) | 3,75*) | 65,7*) |
| trójchloroetylen | 87 | 73 | 27 | 70,9 | 69 | 26 | 5 | 67,3 | 93,24*) | 6,76*) | 73*) |
| dwuchloroetan | 83,7 | 74 | 26 | 70 | 78 | 17 | 5 | 66,7 | 91,8*) | 8,2*) | 71,55*) |
| chlorek izobutylu | 68,9 | 83,7 | 16,3 | 61,45 | 82,5 | 13 | 5 | 58,6 | | | |

*) liczby oznaczone przez autorów.

osiąga się przez rozwarstwienie mieszaniny, ważną rolę gra wzajemna rozpuszczalność wody i środka odwadniającego. Z tego względu octan metylu jako środek odwadniający nie nadaje się, gdyż azeotrop jego z wodą jest mieszaniną jednorodną i nie ulega rozwarstwieniu.

Rozpuszczalność chlorku metylenu w wodzie w różnych temperaturach według R e x a[4]) podana jest w tablicy 2.

TABLICA 2.

| Temperatura °C | $CH_2Cl_2$ g/100 g $H_2O$ | % wag. $CH_2Cl_2$ | % obj. $CH_2Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| | | w wodnym roztworze | |
| 0 | 2,363 | 2,308 | 1,72 |
| 10 | 2,122 | 2,077 | 1,554 |
| 20 | 2,000 | 1,96 | 1,46 |
| 30 | 1,969 | 1,93 | 1,44 |

Rozpuszczalność wody w chlorku metylenu oznaczono w przyrządzie opisanym w jednym z poprzednich artykułów[5]). Około 300 cm³ chlorku metylenu wysycono wodą w temperaturze 20°, po czym, po oddzieleniu nadmiaru wody przez rozwarstwienie, w 200 cm³ w ten sposób nasyconego chlorku metylenu oznaczono zawartość wody. Metoda polegała na bezpośrednim oddestylowaniu wody w postaci heteroazeotropu chlorek metylenu—woda i zmierzeniu zebranej ilości warstwy górnej w odpowiednio skalibrowanej rurce. W 20° rozpuszczalność wynosiła 0,11% wag., względnie 0,15% obj. roztworu[6]).

Uwzględniając skład heteroazeotropu chlorek metylenu—woda oraz wzajemną rozpuszczalność jego składników, obliczono skład obu warstw heteroazeotropu.

Skład warstwy wodnej, stanowiącej 1,82% obj. heteroazeotropu, jest następujący:

1,794% obj. wody,
0,026% „ chlorku metylenu.

Objętość warstwy dolnej t. j. warstwy środka odwadniającego, wynosi 98,18% obj. azeotropu, w tym:

98,03% obj. chlorku metylenu,
0,147% „ wody.

Z pośród wielkości, charakteryzujących środek odwadniający, ważną rolę odgrywają: t. zw. współczynnik odwadniania $a$ oraz współczynnik dekantacji $b$[7]). Dane te dla chlorku metylenu przedstawiają się następująco:

$$a = \frac{\text{objętość wody w warstwie wodnej}}{\text{objętość azeotropu}} = 0{,}018;$$

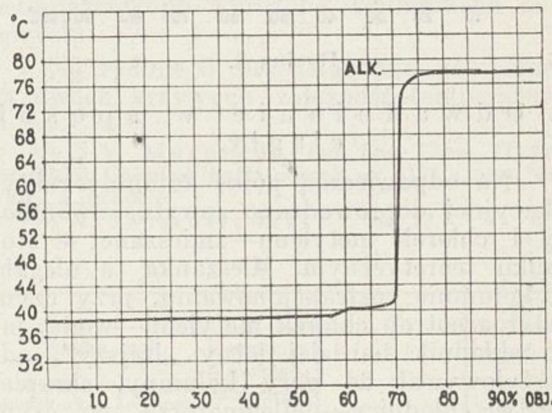
$$b = \frac{\text{objętość warstwy wodnej}}{\text{objętość wody w warstwie wodnej}} = 1{,}014.$$

Na podstawie przytoczonych danych można zauważyć, że wprawdzie współczynnik odwadniania dla chlorku metylenu jest mniejszy, niż dla benzenu (0,51), natomiast współczynnik dekantacji jest korzystniejszy, gdyż zbliżony jest do 1, podczas, gdy dla benzenu wynosi 3,14. Chlorek metylenu spełnia więc jeden z warunków, którym winien odpowiadać idealny środek odwadniający.

## Próby odwadniania rektyfikatu

### 1. Odwadnianie w sposób periodyczny.

202 cm³ rektyfikatu mocy 96,5° (zawierającego 4,38 cm³ wody w 100 cm³ spirytusu) zmieszano z 498 cm³ chlorku metylenu, co stanowiło ok. 10% nadmiar w stosunku do ilości wody zawartej w spirytusie. Mieszaninę destylowano z kolby 1,5 litrowej, stosując kolumienkę V i g r e u x. Pary skraplano w chłodnicy oziębianej lodem. Przebieg destylacji uwidoczniono na wykresie (rycina 1).




Rycina 1.

Pozostały w kolbie spirytus odwodniony posiadał moc 98,74°. Objętość górnej warstwy heteroazeotropu wynosiła 1,8%, a więc zgadzała się dobrze z danymi poprzednio obliczonymi.

---

[4]) B e i l s t e i n s Handbuch der Organischen Chemie 1 str. 60 (1918).

[5]) S. B ą k o w s k i i E. T r e s z c z a n o w i c z. *Nowa azeotropowa metoda oznaczania zawartości wody w cieczach.* Przemysł Chem. **21**, 204 (1937).

[6]) Według O. J o r d a n a rozpuszczalność wody w chlorku metylenu wynosi ok. 0,1—0,2%, lecz autor nie podaje temperatury pomiaru: O. J o r d a n. *Chemische Technologie der Lösungsmittel* str. 215 (1932). Berlin.

[7]) S. S o s n o w s k i i E. T r e s z c z a n o w i c z. l. c. str. 74.

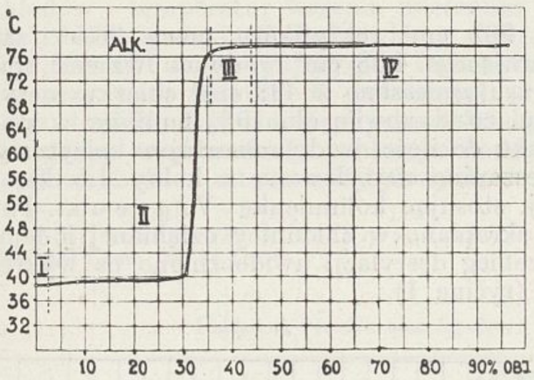
2. Odwadnianie w sposób periodyczny z zawracaniem środka odwadniającego.

Spirytus uwodniony wraz z niewielką ilością chlorku metylenu wprowadzano do kolby. Heteroazeotrop chlorek metylenu—woda, który oddestylowywał do góry, skraplał się w chłodnicy zwrotnej, po czym ulegał rozwarstwieniu. Warstwę wodną usuwano na zewnątrz aparatu, warstwę środka odwadniającego zawracano do kolby. Dzięki temu do odwodnienia można było użyć część tylko teoretycznie potrzebnej ilości środka azeotropującego. Do odwadniania użyto 400 cm³ rektyfikatu mocy 96,5° oraz 200 cm³ chlorku metylenu.

Po usunięciu ze spirytusu ok. 15,5 cm³ wody, którą zebrano jako pierwszą frakcję, pozostałą mieszaninę chlorku metylenu i alkoholu rozdestylowano.

Przebieg destylacji przedstawiono na wykresie (rycina 2).

Otrzymany spirytus odwodniony (IV frakcja) posiadał moc 99,1°.




Rycina 2.

3. Odwadnianie w sposób ciągły.

Na odpowiednią półkę kolumny rektyfikacyjnej doprowadzano spirytus uwodniony i chlorek metylenu—zmieszane w stosunku teoretycznym. Mieszanka ta ulegała w kolumnie rozfrakcjonowaniu, przy czym heteroazeotrop chlorek metylenu—woda, jako składnik bardziej lotny „lżejszy", oddestylowywał do góry kolumny, skraplał się w chłodnicy—deflegmatorze, po czym zostawał usunięty na zewnątrz aparatu. Spirytus odwodniony spływał tymczasem w dół kolumny do kuba i przez odpowiedni przelew przedostawał się po schłodzeniu również na zewnątrz aparatu.

Ponieważ chodziło o możliwie najwierniejsze odtworzenie w skali laboratoryjnej warunków technicznego odwadniania, przeto przy projektowaniu aparatu odwadniającego uwzględniono:

1-o. właściwą wielkość powrotu na kolumnę odwadniającą;
2-o. właściwą wysokość kolumny, t. j. minimalną teoretycznie potrzebną ilość półek w kolumnie dla otrzymania odpowiednio czystych produktów;
3-o. doprowadzanie cieczy na odpowiednie półki kolumny;
4-o. dawkowanie cieczy za pomocą kroplomierzy znormalizowanych[8]);
5-o. odbiór spirytusu z kuba w sposób ciągły;
6-o. odczytywanie temperatur na poszczególnych półkach.

W zasadniczych więc swych założeniach budowa aparatu laboratoryjnego była zbliżona do konstrukcji aparatów odwadniających na skalę techniczną. Tak pomyślany i wyposażony aparat laboratoryjny umożliwiał badanie przebiegu procesów rektyfikacyjnych, a w naszym wypadku procesów odwadniania w skali laboratoryjnej.

Równocześnie mieliśmy możność kontrolowania poczynionych obserwacyj nad działaniem tego rodzaju kolumn laboratoryjnych z obliczeniami odwadniania, wykonanymi a priori.

Obliczanie wielkości powrotu oraz liczby półek rzeczywistych w kolumnie odwadniającej.

Przy rektyfikacji mieszaniny cieczy konieczne jest dla otrzymania produktów o żądanej czystości zastosować odpowiednio wysoką kolumnę rektyfikacyjną, t. j. kolumnę, posiadającą pewną minimalną liczbę półek. Liczba półek zależy od składu mieszaniny, własności jej składników i musi być dla każdego poszczególnego wypadku rektyfikacji obliczana.

Najczęściej stosowana t. zw. statyczna metoda obliczania opiera się na równowadze cieczy z parą.

Zakłada się przy tym, że: 1-o utajone molowe ciepło parowania jest w przybliżeniu równe dla wszystkich składników mieszaniny;—2-o ciepło mieszania równa się zeru;—3-o straty ciepła przez promieniowanie i przewodzenie równają się zeru.

Rozpatrując zasadę działania kolumny rektyfikacyjnej z punktu widzenia równowagi statycznej i przeprowadzając bilans górnej[9]) jej części oraz bilans materiałowy

[8]) W. Świętosławski. *Ebuliometria* str. 7, (1935) Warszawa.

[9]) Kolumnę rektyfikacyjną dzielimy na dwie części górną i dolną. Górna obejmuje część kolumny powyżej półki zasilanej, dolna—poniżej tej półki. Po odrzuceniu jednej z tych części traktujemy pozostałą drugą jako samodzielną całość i dla tej fikcyjnej całości układamy osobny bilans.

lotniejszego składnika, dochodzi się do równania:

$$y = \frac{R}{R+C} \cdot x + \frac{C}{R+C} \cdot x_C \quad . \quad . \quad (1)$$

W podobny sposób, układając bilans dolnej części kolumny oraz bilans materiałowy lotniejszego składnika, otrzymuje się równanie:

$$y = \frac{R+Q}{R} \cdot x + \frac{Q}{R} \cdot x_Q \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Równanie (1) umożliwia z kolei obliczenie wielkości t. zw. powrotu minimalnego $R$ oraz wielkości powrotu w praktyce stosowanego $R_1$:

$$\frac{R}{C} = \frac{x_C - y_F}{y_F - x_F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\frac{R_1}{C} = 1{,}5 \cdot \frac{R}{C} = 1{,}5 \cdot \frac{x_C - y_F}{y_F - x_F} \quad . \quad .(4)$$

gdzie: $R$ —wielkość powrotu minimalnego mol/h;
$R_1$ — „ „ w praktyce „ ;
$C$ — „ destylatu „ ;
$x_F$ — stężenie molowe lotniejszego składnika w cieczy doprowadzanej (mol/mol.);
$y_F$ —stężenie molowe lotniejszego składnika w parze nad cieczą doprowadzaną (mol/mol.);
$x_C$ —stężenie molowe lotniejszego składnika w destylacie (mol/mol.).
$x_Q$ —stężenie molowe lotniejszego składnika w cieczy wychodzącej z kuba kolumny.

Stosując wyżej podane wzory oraz pomocnicze wykresy zależności między stężeniem lżejszego składnika w parze, a stężeniem lżejszego składnika w cieczy, z której ta para powstaje, można graficznie obliczyć liczbę półek, jaką należy zastosować w kolumnie rektyfikacyjnej.

Ponieważ w literaturze fachowej nie spotkaliśmy specjalnej metody obliczania minimalnej ilości półek dla kolumny odwadniającej, skorzystaliśmy z metody obliczania kolumn zwykłych rektyfikacyjnych, wprowadzając nowe dodatkowe założenie, że: azeotrop zachowuje się przy rektyfikacji tak, jak składnik indywidualny.

Przy obliczeniach posługiwano się metodą graficzną Murphreego[10]). Dla wyznaczenia zależności między stężeniem lżejszego składnika w parze, a stężeniem lżejszego składnika w cieczy, z której ta para powstaje, zbadano zależność pomiędzy temperaturą i składem fazy ciekłej i gazowej w układzie $CH_2Cl_2$—$H_2O$—$C_2H_5OH$. W przeprowadzonych w tym celu pomiarach w myśl naszego założenia traktowano azeotrop chlorek metylenu — woda jako składnik indywidualny.

Jako przyrząd pomiarowy zastosowano ebuliometr różnicowy W. Świętosławskiego[11]).

Do ebuliometru wprowadzano mieszankę alkoholu z heteroazeotropem chlorek metylenu—woda.

Skład objętościowy i molowy mieszanek zbadanych w całej skali stężeń, poczynając od czystego azeotropu, kończąc na czystym alkoholu, podano w tablicy 3 (rubryka A i B).

Pomiaru temperatury wrzenia cieczy $t_C$ i kondensacji pary $t_P$ dokonywano przy szybkości destylacji stałej wynoszącej ok. 60 kropel/min. Otrzymane dane dla odpowiednich mieszanek zamieszczono w tablicy 3 (rubryka D).

Na podstawie danych składu mieszanek obliczono i przedstawiono w tablicy 3 (rubryka C) zawartości molowe lżejszego składnika, t. j. w tym wypadku heteroazeotropu i alkoholu razem, wreszcie stężenia heteroazeotropu wyrażone w ułamkach molowych.

Na rycinie 3 przedstawiono za pomocą dwóch krzywych zależność temperatury

[10]) E. V. Murphree. Ind. Eng. Chem. **17**, 747, 960 (1925); Chemical Ing. Handbook, str. 1187 (1934) New York a. London.

[11]) W. Świętosławski l. c. str. 12.

TABLICA 3.

| A | | | B | | | C | | | D | | E |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| skład mieszanki w % obj. | | | skład mieszanki w molach | | | Liczba moli | | stężenie molowe azeotropu w mieszan. | $t_c$ | $t_p$ | Ciśnienie mm Hg |
| $CH_2Cl_2$ | $H_2O$ | $C_2H_5OH$ | $CH_2Cl_2$ | $H_2O$ | $C_2H_5OH$ | azeotropu chlorek metylenu-woda | mieszanki azeotropu i alkoholu | | | | |
| 98 | 2 | 0 | 0,770 | 0,056 | 0,000 | 0,826 | 0,826 | 1.000 | 37,6 | 37,6 | |
| 88,2 | 1,8 | 10 | 0,692 | 0,050 | 0,086 | 0,742 | 0,828 | 0,896 | 38,2 | 37,6 | |
| 78,4 | 1,6 | 20 | 0,615 | 0,044 | 0,172 | 0,659 | 0,831 | 0,792 | 39,0 | 37,7 | 738,3 |
| 68,6 | 1,4 | 30 | 0,539 | 0,039 | 0,258 | 0,578 | 0,836 | 0,690 | 40,3 | 38,2 | |
| 58,8 | 1,2 | 40 | 0,461 | 0,033 | 0,344 | 0,494 | 0,838 | 0,589 | 41,8 | 38,45 | |
| 49 | 1,0 | 50 | 0,385 | 0,028 | 0,430 | 0,413 | 0,843 | 0,490 | 43,9 | 38,85 | 739 |
| 39,2 | 0,8 | 60 | 0,308 | 0,022 | 0,516 | 0,330 | 0,846 | 0,390 | 47,1 | 39,25 | |
| 29,4 | 0,6 | 70 | 0,231 | 0,017 | 0,602 | 0,248 | 0,850 | 0,292 | 52,05 | 39,7 | |
| 19,6 | 0,4 | 80 | 0,154 | 0,011 | 0,688 | 0,165 | 0,853 | 0,193 | 59,2 | 42,1 | 739 |
| 9,8 | 0,2 | 90 | 0,077 | 0,006 | 0,774 | 0,083 | 0,857 | 0,097 | 68,8 | 51,9 | |
| 0,0 | 0,0 | 100 | 0,000 | 0,000 | 0,860 | 0,000 | 0,860 | 0,000 | 77,65 | 77,65 | 739 |

wrzenia cieczy i kondensacji pary od stężenia lżejszego składnika w cieczy.

Korzystając z tego wykresu wyznaczono graficznie zależność pomiędzy stężeniami lżejszego składnika t.j. heteroazeotropu w parze i cieczy w stanie równowagi w układzie $CH_2Cl_2—H_2O—C_2H_5OH$. (rycina 3).

składnika, t. j. heteroazeotropu w parze i w cieczy, zamieszczono w tablicy 4.

TABLICA 4.

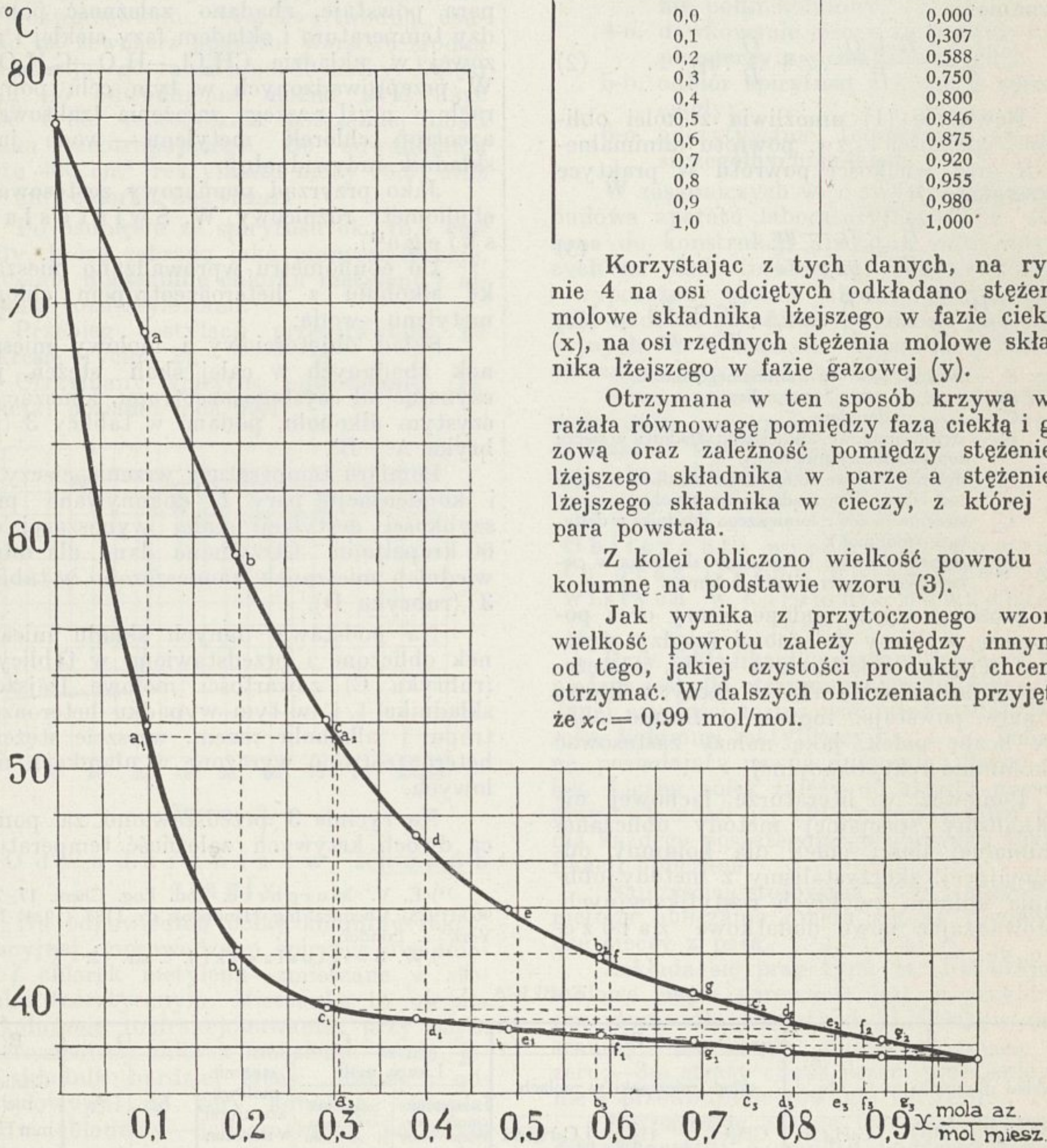
| Zawartość lżejszego składnika, t. j. heteroazeotropu | |
|---|---|
| w cieczy $\frac{\text{mola az.}}{\text{mol miesz.}}$ | w parze $\frac{\text{mola az.}}{\text{mol miesz.}}$ |
| 0,0 | 0,000 |
| 0,1 | 0,307 |
| 0,2 | 0,588 |
| 0,3 | 0,750 |
| 0,4 | 0,800 |
| 0,5 | 0,846 |
| 0,6 | 0,875 |
| 0,7 | 0,920 |
| 0,8 | 0,955 |
| 0,9 | 0,980 |
| 1,0 | 1,000 |

Korzystając z tych danych, na rycinie 4 na osi odciętych odkładano stężenia molowe składnika lżejszego w fazie ciekłej (x), na osi rzędnych stężenia molowe składnika lżejszego w fazie gazowej (y).

Otrzymana w ten sposób krzywa wyrażała równowagę pomiędzy fazą ciekłą i gazową oraz zależność pomiędzy stężeniem lżejszego składnika w parze a stężeniem lżejszego składnika w cieczy, z której ta para powstała.

Z kolei obliczono wielkość powrotu na kolumnę na podstawie wzoru (3).

Jak wynika z przytoczonego wzoru, wielkość powrotu zależy (między innymi) od tego, jakiej czystości produkty chcemy otrzymać. W dalszych obliczeniach przyjęto, że $x_C = 0,99$ mol/mol.




Rycina 3.

Dla każdej izotermy odczytywano z wykresu stężenie lżejszego składnika w fazie ciekłej i gazowej. Np. dla cieczy wrzącej w 68,4°, w której stężenie lżejszego składnika wynosiło 0,1, stężenie lżejszego składnika w fazie gazowej wynosiło 0,307.

Dane, dotyczące zawartości lżejszego

Zawartość lżejszego składnika $(x_F)$ w cieczy wprowadzanej na kolumnę zależy od mocy spirytusu uwodnionego i ilości środka odwadniającego wprowadzanego z tym spirytusem.

Ponieważ spirytus mocy 96,5° zawiera 94,55% wag. alkoholu i 5,45% wag. wody,

stąd na każde 2,06 mola alkoholu przypada 0,30 mola wody. Na podstawie składu heteroazeotropu chlorek metylenu — woda obliczono, że dla usunięcia 0,30 mola (5,45 g) wody należy użyć 4,21 mola (358 g) chlorku metylenu.

Stąd $x_F = 0{,}687$ mol/mol.

Korzystając z wykresu (rycina 4) znaleziono dla $x_F = 0{,}687$ mol/mol. odpowiednią wartość $y_F = 0{,}915$. Według wzoru (3) $\frac{R}{C} = 0{,}33$.

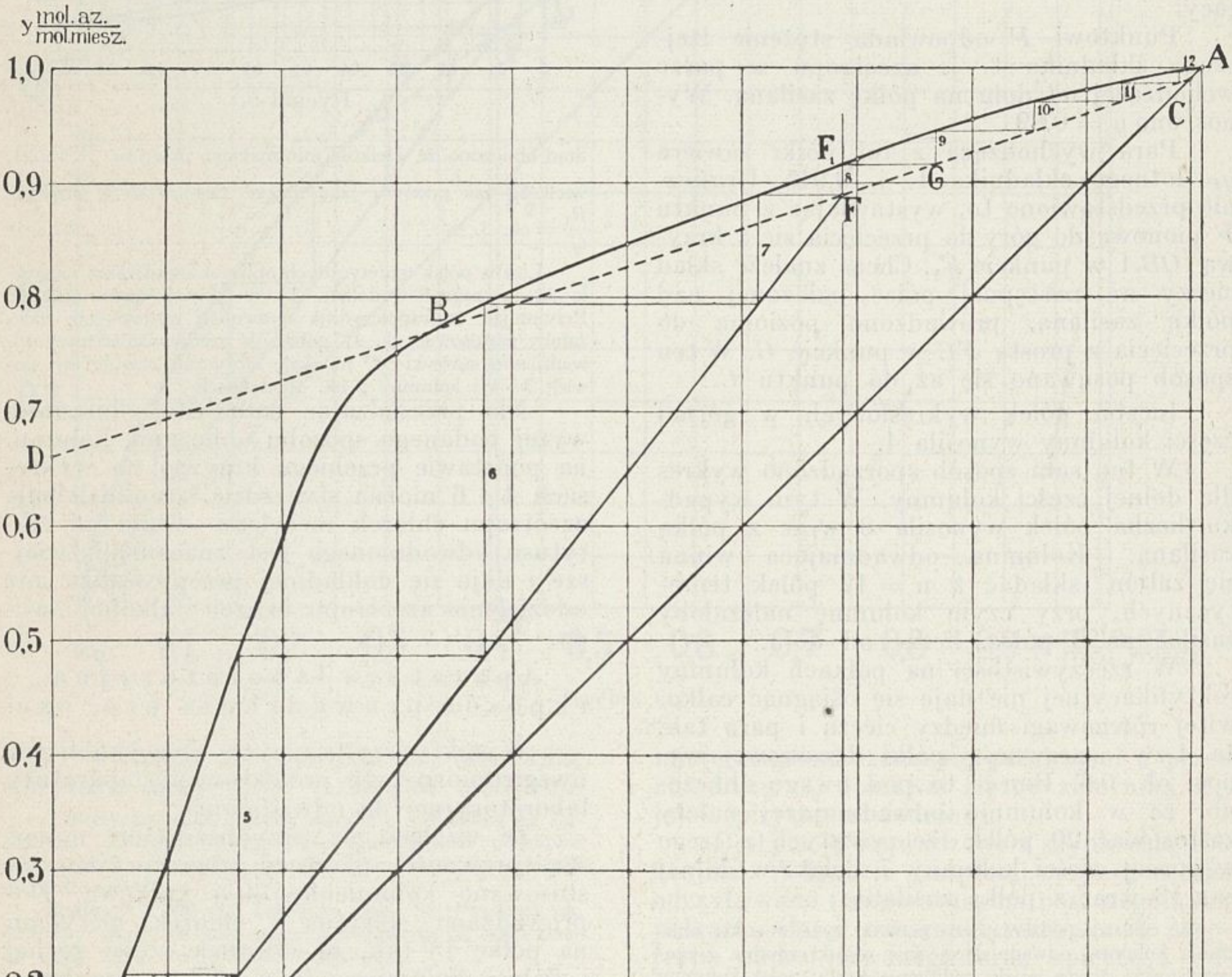
Wielkość powrotu, jaką w praktyce należy zastosować wynosi $\frac{R_1}{C} = $ ok. 0,5.

Na wykresie 4 odłożono na osiach rzędnych i odciętych obliczone poprzednio wielkości: $x_C = 0{,}99$, $x_F = 0{,}687$, $y_F = 0{,}915$, oraz zawartość azeotropu w spirytusie odwodnionym $x_Q$, którą przyjęto jako równą 0,001.

Następnie wykreślono prostą OA po przekątnej nachylonej do osi pod kątem 45°.

Opierając się na wzorze (1), wyznaczono linię zależności funkcjonalnej stężenia lżejszego składnika w parze wchodzącej na daną półkę, a stężeniem lżejszego składnika w cieczy znajdującej się na tej półce. Mianowicie dla $x = x_C$:

$$y = x_C \cdot \frac{R_1 + C}{R_1 + C} = x_C$$




Rycina 4.

Prosta ta przechodząca przez punkt $C$ przetnie oś rzędnych w punkcie $D$ na wysokości:

$$y_0 = \frac{1}{\frac{R_1}{C} + 1} . x_C$$

Ponieważ $\frac{R_1}{C} = 0{,}5$, $x_C = 0{,}99$, $y_0 = 0{,}66$. W ten sam sposób opierając się na wzorze (2), wykreślono analogiczną linię dla dolnej części kolumny:

Gdy $x = x_Q$, $y = x_Q$,

Stąd wynika, że wspomniana linia musi przejść przez punkty $Q$ i $F$. Liczbę półek kolumny obliczono w sposób następujący:

Punktowi $F$ odpowiada stężenie lżejszego składnika t. j. azeotropu w parze wchodzącej od dołu na półkę zasilaną. Wynosi ono $y = 0{,}89$.

Para wychodząca z tej półki zawiera $y_F$ lotnego składnika, t. j. 0,915. Graficznie przedstawiono to, wystawiając z punktu $F$ pionową do góry do przecięcia się z krzywą $OBA$ w punkcie $F_1$. Chcąc znaleźć skład cieczy na następnej półce położonej nad półką zasilaną, prowadzono poziomą do przecięcia z prostą $FC$ w punkcie $G$. W ten sposób posuwano się aż do punktu $C$.

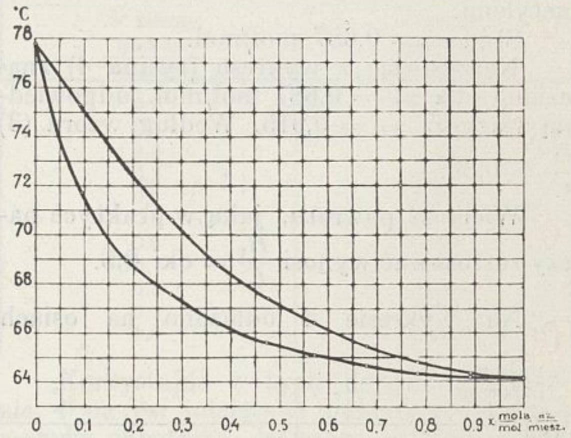
Liczba półek wykreślonych w górnej części kolumny wynosiła 4.

W ten sam sposób sporządzono wykres dla dolnej części kolumny. W tym wypadku liczba półek wynosiła 8 wraz z półką zasilaną. Kolumna odwadniająca winna się zatem składać z $n = 12$ półek teoretycznych, przy czym kolumnę należałoby zasilać na 8 półce, licząc od dołu.

W rzeczywistości na półkach kolumny rektyfikacyjnej nie daje się osiągnąć całkowitej równowagi między cieczą i parą tak, że t.zw. sprawność półki dzwonowej wynosi ok. 0,6. Biorąc to pod uwagę obliczono, że w kolumnie odwadniającej należy zastosować 20 półek rzeczywistych z czego w górnej części kolumny 7 półek, w dolnej zaś 13 wraz z półką zasilaną.

W celu sprawdzenia, czy podana wyżej metoda obliczania kolumny odwadniającej daje wyniki zgodne z rzeczywistością, użyto jej do wyliczenia liczby półek kolumny odwadniającej w wypadku stosowania, jako środka porywającego, benzolu. W analogiczny sposób, jak dla układu $CH_2Cl_2$—$H_2O$—$C_2H_5OH$ wyznaczono zależność pomiędzy temperaturą i składem fazy ciekłej i gazowej w układzie $C_6H_6$—$H_2O$—$C_2H_5OH$, przy czym heteroazeotrop benzen—alkohol—woda traktowano jako indywiduum. Na rycinie 5 przedstawiono zależność temperatury cieczy i pary od stężenia lżejszego składnika. W podobny sposób, jak poprzednio dla chlorku metylenu, wyznaczono zależność składu pary od składu cieczy. Odkładając na wykresie ryciny 6 na osi odciętych stężenia molowe składnika lżejszego w fazie ciekłej, na osi zaś rzędnych stężenia molowe składnika lżejszego w fazie gazowej, otrzymano krzywą zależności $OF_1A$. Przy obliczaniu wielkości powrotu i liczby półek przyjęto, że $x_c = 0{,}99$, zaś $x_Q = 0{,}01$.

Dla spirytusu mocy 96,5° (94,55% wag.), uwzględniając skład heteroazeotropu trójskładnikowego: benzol—alkohol etylowy—woda, znaleziono, że $x_F = 0{,}405$, $y_F = 0{,}596$.




Rycina 5.

Stąd obliczono, że wielkość minimalnego powrotu $\frac{R}{C} = 2{,}1$, wielkość zaś powrotu jaką należy zastosować w praktyce $\frac{R_1}{C} = $ ok. 3.

Liczba półek teoretycznych obliczona graficznie wynosiła 22, z czego 8 w dolnej, 14 w górnej części aparatu. Przyjmując, że współczynnik sprawności wynosi 0,6, należałoby zastosować ok. 37 półek. W rzeczywistości przy odwadnianiu surówki 92° na skalę fabryczną stosuje się powrót 3—4 i kolumny o ok. 40 denkach.

Nie przesądzając całkowitej słuszności wyżej podanego sposobu obliczania kolumn, na podstawie przebiegu krzywej na wykresach 4 i 6 można stwierdzić, że oddzielenie azeotropu chlorek metylenu—woda od spirytusu odwodnionego jest znacznie łatwiejsze i daje się dokładniej przeprowadzić niż oddzielenie azeotropu benzen—alkohol—woda.

## Aparatura laboratoryjna i sposób prowadzenia procesu.

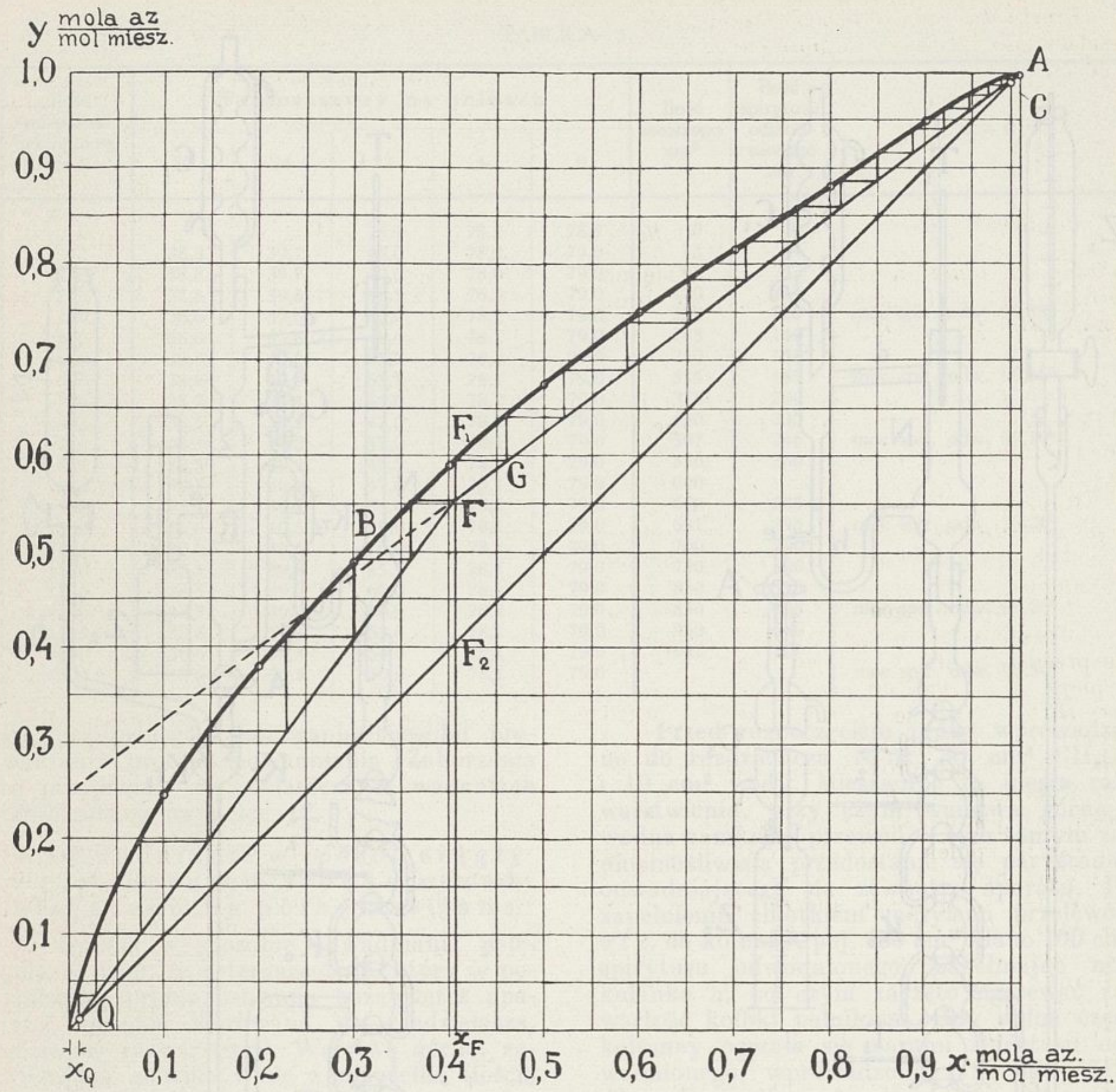
Wyniki przytoczonych wyżej obliczeń uwzględniono przy projektowaniu aparatury laboratoryjnej do odwadniania.

Ze względu na przypuszczalnie mniejszą sprawność aparatury laboratoryjnej zastosowano kolumienkę 30-o kulkową. Doprowadzano spirytus i chlorek metylenu na półkę 18 tak, że stosunek części górnej i dolnej kolumny odpowiadał w przybliżeniu obliczonemu teoretycznie (7:13).

Całość aparatury przedstawiono na rycinie 7.

Do kolbki $K$ pojemności 150 cm³ wlano bezpośrednio przed rozpoczęciem procesu odwadniania ok. 100 cm³ spirytusu odwodnionego, po czym rozpoczęto ogrzewanie.

Gdy dolna część kolumny została ogrzana parami spirytusu odwodnionego, za-




Rycina 6.

częto wkraplać ze zbiornika $Z_1$ mieszankę spirytusu mocy 96,5° i chlorku metylenu.

Teoretyczną ilość chlorku metylenu, potrzebną do całkowitego odwodnienia spirytusu, obliczano na podstawie składu podanego przez nas dla heteroazeotropu chlorek metylenu—woda.

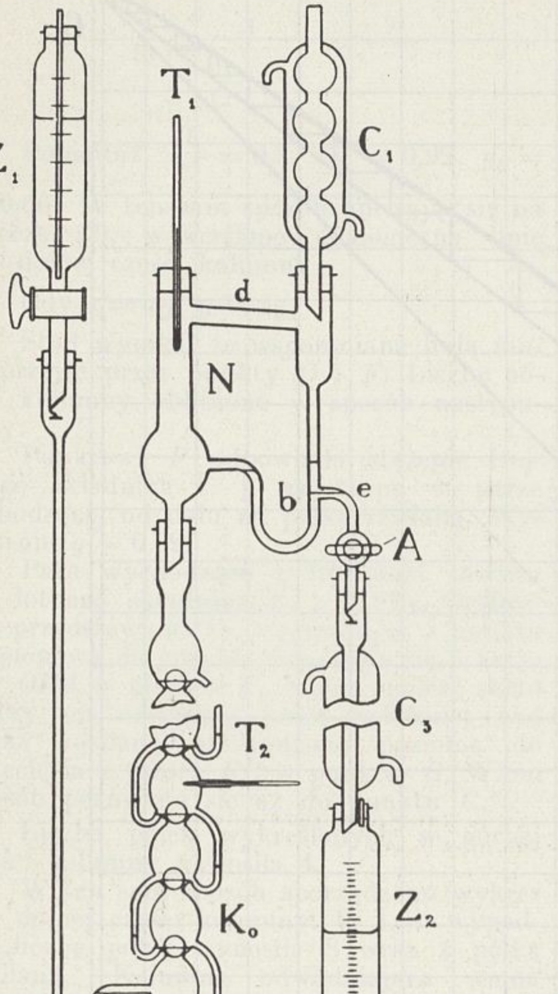
Ponieważ 1 000 cm³ spirytusu mocy 96,5° zawiera ok. 43,8 cm³ wody, do całkowitego odwodnienia tej ilości trzeba użyć 2150 cm³ chlorku metylenu.

Na 18 półce kolumny $K_0$ mieszankę wkroploną ogrzewano, przy czym w górę kolumny oddestylowywał azeotrop chlorek metylenu—woda. Azeotrop ten skraplał się w chłodnicy zwrotnej $C_1$, po czym częściowo odbierano go do zbiornika azeotropu $Z_2$, częściowo zaś zawracano na kolumnę przewodem *b*, dzięki czemu wszystkie półki były normalnie zalane cieczą. Alkohol, znajdujący się w mieszance spływał w dół kolumny, przedostawał się do kolbki *K* i w miarę nagromadzenia się, przelewem *a* przez chłodnicę $C_2$ dostawał się do zbiornika $Z_4$, jako spirytus odwodniony.

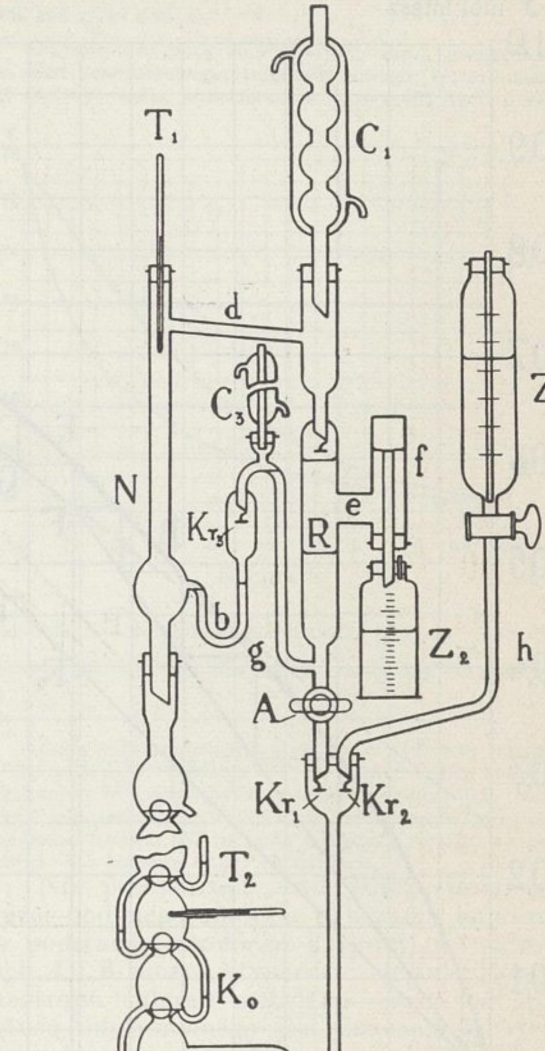
Destylację prowadzono z szybkością 150 kr./min. W trakcie destylacji co pewien czas odczytywano temperaturę na poszczególnych półkach, ilości mieszanki wkroplonej, azeotropu oddestylowanego oraz spirytusu odwodnionego. Po wkropleniu każdych 250 cm³ mieszanki mierzono moc spirytusu odwodnionego przez oznaczenie piknometryczne ciężaru właściwego.

Przebieg procesu odwadniania przedstawia tablica 5.

Pozostały w kolbie spirytus odwodniony posiadał moc 99,3°. Jak wynika z danych tablicy 5, przeciętna moc była większa od 99,1°. Pewne wahania należy przypisać zaburzeniom, które występowały z ra-




Rycina 7.




Rycina 8.

TABLICA 5.

| Ilość mieszanki wkroplonej $cm^3$ | Temperatury na półkach | | | | | Ilość azeotropu $cm^3$ | Ilość spirytusu odwodnionego $cm^3$ | Uwagi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 24 | 12 | 4 | 0 | | | |
| 0 | | | 78,4 | 78,2 | 78,9 | 0 | 0 | |
| 42 | 38,8 | 39,7 | 46,0 | 78,2 | 79,0 | 15 | 64 | |
| 120 | 38,8 | 39,7 | 49,0 | 78,0 | 79,0 | 65 | 87 | |
| 200 | 38,8 | 39,5 | 42,5 | 76,5 | 79,0 | 120 | 114 | |
| 250 | 36,6 | 39,6 | 62,0 | 78,2 | 79,0 | 155 | 126 | moc spir. odw. $99,88^0$ |
| 300 | 38,6 | 39,6 | 48,0 | 78,1 | 79,0 | 185 | 140 | |
| 388 | 38,8 | 40,0 | 65,0 | 78,2 | 79,0 | 250 | 158 | |
| 500 | 38,8 | 39,8 | 65,1 | 78,1 | 79,0 | 335 | 185 | moc spir. odw. $99,66^0$ |
| 550 | 38,7 | 39,3 | 49,0 | 78,2 | 79,0 | 375 | 200 | |
| 675 | 38,5 | 39,2 | 47,0 | 78,1 | 79,0 | 450 | 230 | |
| 750 | 38,5 | 39,2 | 47,0 | 78,1 | 79,0 | 507 | 246 | moc spir. odw. $99,10^0$ |
| 825 | 38,5 | 39,2 | 45,5 | 78,1 | 79,0 | 550 | 260 | |
| 875 | 38,5 | 39,2 | 47,0 | 78,1 | 79,0 | 600 | | |
| 960 | 38,5 | 39,2 | 54,0 | 78,1 | 79,0 | 650 | 285 | |
| 1000 | 39,0 | 40,5 | 70,0 | 78,1 | 79,0 | 681 | 295 | moc spir. odw. $99.26^0$ |
| 1015 | 39,0 | 40,5 | 70,0 | 78,1 | 79,0 | 700 | 300 | |
| 1100 | 38,5 | 39,0 | 45,5 | 78,1 | 79,0 | 750 | 320 | |
| 1245 | 38,5 | 39,2 | 60,0 | 78,1 | 79,0 | 850 | 355 | |
| 1250 | 38,5 | 39,2 | 60,0 | 78,1 | 79,0 | 850 | 358 | moc spir. odw. $99,26^0$ |
| 1395 | 38,6 | 39,3 | 50,0 | 78,1 | 79,0 | 950 | 389 | |
| 1480 | 38,6 | 39,3 | 50,0 | 78,1 | 79,0 | 1042 | 427 | |
| 1500 | 38,6 | 39,3 | 50,0 | 78,1 | 79,0 | | | moc spir. odw. $99,30^0$ |

cji niezupełnego opanowania sposobu prowadzenia procesu odwadniania. Zaburzenia te przejawiały się zwłaszcza w wahaniach temperatury na półce 12.

4. Odwadnianie w sposób ciągły z zawracaniem środka odwadniającego na półkę zasilaną.

Zmiana w sposobie odwadniania polegała na tym, że heteroazeotrop, który w poprzedniej próbie usuwano nazewnątrz aparatu, obecnie kierowano do rozdzielacza, gdzie się rozwarstwiał. Warstwę górną, zawierającą głównie wodę z niewielką ilością rozpuszczonego chlorku metylenu, usuwano przy tym na zewnątrz aparatu. Warstwę dolną, zawierającą chlorek metylenu, zawracano częściowo jako powrót na górne denko kolumny, częściowo na denko, które zasilano spirytusem idącym do odwadniania. W ten sposób teoretycznie niewielka ilość chlorku metylenu wystarczała do odwodnienia nieograniczonej ilości spirytusu.

Odwadnianie prowadzono w aparaturze przedstawionej na rycinie 8.

Należy zwrócić uwagę na zastosowanie nasadki *N* wraz z rozdzielaczem *R*. Nasadka pozwala na regulowanie wielkości odbioru i powrotu na kolumnę. W rozdzielaczu następuje rozwarstwienie cieczy na warstwę górną wodną i dolną warstwę środka odwadniającego. Działanie rozdzielacza jest automatyczne i polega na równowadze hydrostatycznej dwu różnej wysokości słupów cieczy nie mieszających się i o różnym ciężarze właściwym.

Przed rozpoczęciem próby wprowadzono do rozdzielacza *R* ok. 30 $cm^3$ $CH_2Cl_2$ i 10 $cm^3$ wody. Mieszanina ta uległa rozwarstwieniu, przy czym warstwa górna— wodna zamknęła przewód *e*, tym samym zaś uniemożliwiała przedostanie się par środka odwadniającego na zewnątrz aparatu. Po zapełnieniu chlorkiem metylenu przelewów *b i c*, do kolbki *K* poj. 150 $cm^3$ wlano 100 $cm^3$ spirytusu odwodnionego, zapełniając nim kolanko *a*, po czym zaczęto ogrzewać zawartość kolbki palnikiem. Gdy dolna część kolumny ogrzała się parami spirytusu odwodnionego, wprowadzono taką ilość (ok. 40 $cm^3$) środka odwadniającego, aby rozkład temperatur na poszczególnych półkach odpowiadał w przybliżeniu obliczonemu na podstawie składu cieczy na tych półkach.

Ogrzewanie wyregulowano w ten sposób, aby przepływ chlorku metylenu z rozdzielacza *R* przez kran *A* i kroplomierz $Kr_1$ oraz wielkość powrotu na kolumnę, przez rurkę *g*, kroplomierz $Kr_3$ i kolanko *b*, były odpowiednio wielkie.

Wówczas rozpoczęto zasilać kolumnę spirytusem mocy $96,5^0$ ze zbiornika $Z_1$ przez rurkę *h* i kroplomierz $Kr_2$. Odpowiednio do szybkości zasilania spirytusem, która wynosiła ok. 50 kr./min, regulowano przepływ chlorku metylenu.

Ponieważ na 1 000 $cm^3$ spirytusu $96,5^0$, zawierającego 43,8 $cm^3$ wody, należy wprowadzić 2 150 $cm^3$ chlorku metylenu, na każdą kroplę spirytusu wprowadzano dwie krople chlorku metylenu.

Spirytus uwodniony po zmieszaniu z chlorkiem metylenu w przewodzie *c* kierowano na 18 półkę (licząc od dołu) kolumny odwadniającej.

Pary heteroazeotropu dwuskładnikowego chlorek metylenu — woda oddestylowywały w górę kolumny, przechodziły rurką *d*, dostawały się do chłodnicy zwrotnej $C_1$, gdzie ulegały skropleniu. Mieszanina dwufazowa spływała do rozdzielacza *R*, gdzie ulegała rozwarstwieniu.

Warstwę górną, zawierającą głównie wodę z niewielką ilością rozpuszczonego chlorku metylenu, przez bocznicę *e* i rurkę *f* usuwano na zewnątrz aparatu do zbiornika $Z_2$.

Dolną warstwę, zawierającą głównie chlorek metylenu z niewielką ilością rozpuszczonej w nim wody, kierowano częściowo jako powrót przez rurkę *g*, kroplomierz $Kr_3$, przelew *b*, częściowo zaś do odwadniania nowych ilości spirytusu przez kurek *A*, kroplomierz $Kr_1$ i kolanko *c* na kolumnę $K_0$.

Spirytus odwodniony spływał w dół kolumny do kolbki *K*, stąd odbierano go w postaci cieczy przez butelkę $Z_3$, przewód *a*, chłodnicę $C_2$ do zbiornika $Z_4$. Działanie aparatu kontrolowano na podstawie wskazań termometrów.

Przebieg procesu odwadniania podaje tablica 6.

Jak wynika z liczb tej tablicy, ogółem poddano odwodnieniu 1500 cm³ spirytusu mocy 96,5°. Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 99,55—99,66°, co należy uważać za wynik zupełnie zadowalający w warunkach laboratoryjnych.

[12]) Przy rozpoczynaniu odwadniania na skutek ciśnienia w kolbie ok. 20 cm³ spirytusu odwodnionego zostało wypchnięte do zbiornika spirytusu $Z_4$.

**Próby odwadniania spirytusu, zawierającego aldehyd octowy.**

Już w poprzednich pracach naszych[13]) i L. Kowalczyka[14]) wskazywano, że najbardziej kłopotliwym i niepożądanym zanieczyszczeniem spirytusu, przeznaczonego dla celów napędowych, jest pochodzący z surówki aldehyd octowy. Tworzy on stałe produkty polimeryzacji i uniemożliwia zastosowanie spirytusu, jako paliwa do silników spalinowych.

Dla tego też aldehyd musi być możliwie całkowicie [15]) wyodrębniony i usunięty w toku procesu odwadniania.

To też celem dalszej pracy było zbadanie przebiegu odwadniania spirytusu, zawierającego aldehyd octowy i ustalenie, czy i w jakim stopniu proces odwadniania azeotropowego przy użyciu chlorku metylenu, jako środka porywającego, może być jednocześnie procesem oczyszczania alkoholu.

W pierwszym rzędzie chodziło o ustalenie czy aldehyd octowy w trakcie ciągłego procesu odwadniania oddestylowuje razem z azeotropem, czy też pozostaje w spirytusie odwodnionym.

Odwadnianie prowadzono w sposób ciągły z zawracaniem na kolumnę środka porywającego (rycina 8). Przed rozpoczęciem procesu odwadniania do kolbki K wprowadzano ok. 160 cm³ spirytusu uwodnionego, po czym zasilano kolumnę spirytusem uwodnionym.

[13]) S. Bąkowski, E. Treszczanowicz i J. Dulowski. *Odwadnianie spirytusu o znacznej zawartości aldehydu metodą azeotropową*. Przemysł Chem. **20**. 195 (1936).

S. Bąkowski i E. Treszczanowicz. *Przyczynek do badań nad odwadnianiem surówki drożdżowej metodą azeotropową*. Przemysł Chem. **21**, 147 (1937).

[14]) L. Kowalczyk. *Oczyszczanie i zużytkowanie spirytusu. I—Oczyszczanie rektyfikatu III gatunku*. Przemysł Chem. **20**. 238 (1936).

[15]) Zawartość aldehydów według norm D. P. M. S. nie powinna przekraczać 0,2 g l spirytusu 100°.

TABLICA 6.

| Ilość spirytusu poddanego odwadnianiu cm³ | Temperatury na półkach | | | | | Ciśnienie w kubie w cm słupa $C_2H_5OH$ | Ilość wody usuniętej cm³ | Ilość spirytusu odwodnionego cm³ | Uwagi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 24 | 12 | 4 | 0 | | | | |
| 0 | | | 49 | 78,1 | 78,4 | | | 20[12]) | |
| 150 | 38,4 | 39,2 | 60 | 78,1 | 78,3 | | | 165 | |
| 300 | 38,5 | 39,2 | 52 | 78,1 | 78,3 | 28 | 12 | 308 | moc spir. odw. 99,7° |
| 450 | 38,5 | 39,0 | 47 | 78,0 | 78,4 | 30 | 19 | 457 | |
| 600 | 38,5 | 39,0 | 47 | 78,1 | 78,4 | 30 | 23 | 595 | moc spir. odw. 99,6° |
| 750 | 38,4 | 39,0 | 49 | 78,1 | 78,4 | 30 | 30 | 743 | |
| 900 | 38,4 | 39,1 | 48 | 78,1 | 78,4 | 29 | 35 | 875 | moc spir. odw. 99,55° |
| 1050 | 38,4 | 39,1 | 47 | 78,1 | 78,3 | 28 | 40 | 1030 | |
| 1200 | 38,4 | 39,1 | 47 | 78,1 | 78,3 | 29 | 47 | 1170 | moc spir. odw. 99,6° |
| 1350 | 38,4 | 39,1 | 49 | 78,0 | 78,3 | 30 | 54 | 1314 | |
| 1500 | 38,4 | 39,1 | 48 | 78,1 | 78,4 | 30 | 60 | 1458 | moc spir. odw. 99,66° |

Ponieważ pierwsza odebrana frakcja zawierała spirytus uwodniony, zawracano ją na kolumnę aż do otrzymania spirytusu o wysokiej mocy.

Odtąd normalnie zasilano kolumnę spirytusem mocy 96,5°.

1. Odwadnianie spirytusu, zawierającego 0,12 g aldehydu octowego w 1 l spirytusu 100°.

Do odwadniania użyto spirytus mocy 96,5°, zawierający 0,116 g aldehydu octowego w 1 l spirytusu 96,5°, co odpowiada zawartości 0,12 g aldehydu octowego w 1*l* spirytusu 100°.

Jak wynika z przeprowadzonej próby, obecność aldehydu octowego (temp. wrzenia 20,8°) nieznacznie jedynie wpłynęła na obniżenie temperatury na najwyższej półce kolumny. Temperatura na tej półce wynosiła 38,3°.

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 99,62—99,8°. Po zmieszaniu wszystkich frakcyj pobrano próbę, w której oznaczono aldehyd octowy metodą kolorymetryczną.

Zawartość aldehydu wynosiła 0,03 g/l spirytusu 100°.

Ponieważ spirytus użyty zawierał 0,12 g aldehydu octowego, pozostało zaś po odwodnieniu 0,03 g w 1 l spirytusu więc w trakcie odwadniania usunięto razem z azeotropem 0,09 g aldehydu, co stanowi ok. 75%.

2. Odwadnianie spirytusu, zawierającego 0,5 g aldehydu octowego w 1 l spirytusu 100°.

Do odwadniania użyto spirytus mocy 96,5°, zawierający 0,48 g aldehydu octowego na litr spirytusu 96,5°, co odpowiada zawartości 0,5 g aldehydu octowego w 1 l spirytusu 100°.

Również i w tym wypadku obniżenie temperatury na 30-ej półce na skutek obecności aldehydu było niewielkie. Temperatura ta wynosiła 38,1—38,2°.

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 99,5—99,67°. Zawartość aldehydu w próbce pobranej po zmieszaniu wszystkich frakcyj spirytusu odwodnionego wynosiła: 0,14 g aldehydu octowego/l spir. 100°.

Stąd wynika, że w trakcie tej próby odwadniania usunięto ok. 72% całkowitej ilości wprowadzonego aldehydu octowego.

Proces oczyszczania, jaki zachodzi w trakcie odwadniania, należy tłumaczyć w ten sposób, że aldehyd octowy, destylując razem z azeotropem, dostaje się do rozdzielacza, gdzie jako trzeci składnik dzieli się pomiędzy dwie warstwy heteroazeotropu. Ze względu na lepszą rozpuszczalność aldehydu octowego w wodzie niż w chlorku główna jego część jest usuwana w sposób ciągły na zewnątrz aparatu wraz z górną warstwą.

Aby się przekonać, jaki w przybliżeniu jest współczynnik podziału aldehydu pomiędzy warstwę wodną a warstwę, zawierającą chlorek metylenu, wykonano następującą próbę:

Do mieszaniny dwufazowej, składającej się ze 100 cm³ $CH_2Cl_2$ i 100 cm³ wody wprowadzono 0,2 g aldehydu octowego. Po energicznym wytrząsaniu w ciągu 5 min mieszaninę rozwarstwiono i oznaczono aldehyd w obu warstwach.

Zawartość aldehydu octowego w górnej warstwie wodnej wynosiła 0,15 g, w dolnej 0,035 g.

Stąd współczynnik podziału wynosił $K \cong 4$.

### Próby odwadniania surówki

Ponieważ zwykle jako materiał wejściowy do otrzymywania spirytusu służy surówka o mocy niższej od mocy rektyfikatu, dalsze próby odwadniania wykonano z surówką ziemniaczaną mocy 93,2° (89,93% wag.), zawierającą 0,125 g aldehydu octowego w 1 litrze spir. 100°.

1. Odwadnianie w sposób ciągły z zawracaniem środka odwadniającego na półkę zasilaną.

Ponieważ moc surówki była znacznie niższa niż moc spirytusu stosowanego w poprzednich doświadczeniach, obliczono ponownie wielkość powrotu oraz liczbę półek w kolumnie odwadniającej. Dla spirytusu mocy 93,2° (89,93% wag.) znaleziono $x_F = 0,81$, $y_F = 0,958$.

Przyjmując $x_C = 0,99$, obliczono, że $\frac{R}{C} = 0,28$, zaś $\frac{R_1}{C} = 0,42$.

Do dalszych obliczeń przyjęto $\frac{R_1}{C} = 0,5$.

Korzystając ze znanej zależności pomiędzy stężeniem lżejszego składnika, t. j. heteroazeotropu w parze i cieczy w stanie równowagi w układzie $CH_2Cl_2—H_2O—C_2H_5OH$ wyznaczono graficznie liczbę półek oraz miejsce zasilania kolumny odwadniającej.

Liczba półek teoretycznych wyznaczona graficznie wynosiła n=11, z czego 7 wraz z półką zasilaną w dolnej, 4 zaś w górnej części aparatu.

Przyjmując, że współczynnik sprawności półek technicznych wynosi ok. 0,6, należałoby w rzeczywistości zastosować 18 półek, zasilając kolumnę na denku 11-ym.

TABLICA 7.

| Ilość spirytusu uwodnionego $cm^3$ | Temperatury na półkach | | | | | Ciśnienie w kubie cm słupa $C_2H_5OH$ | Ilość wody usuniętej $cm^3$ | Ilość spirytusu odwodnionego $cm^3$ | U w a g i |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 24 | 16 | 4 | 0 | | | | |
| 160 | 38,3 | 39,5 | 49,5 | 78,5 | 78,6 | 30 | 11 | | |
| 0 | 38,4 | 39,5 | 50 | 78,4 | 78,5 | 30 | 11 | | |
| 150 | 38,4 | 39,5 | 50 | 78,4 | 78,5 | 30 | 22 | 140 | moc spir. odw. 99,15⁰ |
| 300 | 38,4 | 38,7 | 54 | 78,4 | 78,5 | 30 | 34 | 278 | |
| 450 | 38,4 | 39,5 | 56 | 78,3 | 78,5 | 30 | 45 | 416 | moc spir. odw. 99,26⁰ |
| 600 | 38,3 | 38,7 | 55 | 78,4 | 78,5 | 30 | 55,5 | 550 | moc spir. odw. 99,15⁰ |
| 750 | 38,3 | 38,6 | 54 | 78,4 | 78,5 | 30 | 74 | 690 | moc spir. odw. 99,20⁰ |
| 900 | 38,3 | 38,5 | 50 | 78,3 | 78,5 | 30 | 80 | 828 | moc spir. odw. 99,20⁰ |
| 1050 | 38,3 | 38,5 | 52 | 78,3 | 78,5 | 30 | 91 | 965 | moc spir. odw. 99,30⁰ |

Do prób laboratoryjnych użyto w dalszym ciągu kolumny 30 półkowej, którą zasilano na 21 półce.

Proces prowadzono w taki sam sposób, jak przy odwadnianiu spirytusu mocy 96,5⁰, zawierającego aldehyd octowy.

Odpowiednio do szybkości zasilania spirytusu regulowano przepływ chlorku metylenu. Ponieważ na 1000 $cm^3$ spirytusu mocy 93,2⁰ (zawierającego 82,9 $cm^3$ wody) należy wprowadzić 4060 $cm^3$ chlorku metylenu, na każdą kroplę spirytusu wprowadzano po cztery krople chlorku metylenu. Spirytus uwodniony po zmieszaniu z chlorkiem metylenu w przewodzie *c* (rycina 8) kierowano na 21 półkę kolumny.

Przebieg procesu odwadniania przedstawiono w tablicy 7.

Jak wynika z danych liczbowych, przytoczonych w tablicy 7, obniżenie temperatury na 30 półce na skutek obecności aldehydu octowego było niewielkie.

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 99,15—99,3⁰.

Zawartość aldehydu octowego w próbce pobranej po zmieszaniu wszystkich frakcyj spirytusu odwodnionego wynosiła 0,03 g z aldehydu octowego w litrze spirytusu 100⁰.

W trakcie próby odwadniania usunięto więc ok. 76% ilości aldehydu wprowadzonego ze spirytusem.

2. O d w a d n i a n i e w s p o s ó b c i ą g ł y z z a w r a c a n i e m ś r o d k a o d w a d n i a j ą c e g o n a g ó r n ą p ó ł k ę k o l u m n y.

Zmiana, jaką wprowadzono w sposobie odwadniania surówki polegała na tym, że po rozwarstwieniu się heteroazeotropu w rozdzielaczu w a r s t w ę d o l n ą, składającą się głównie z chlorku metylenu, z a w r a c a n o w c a ł o ś c i n a g ó r n ą p ó ł k ę k o l u m n y. Warstwę górną—wodną usuwano tak, jak poprzednio na zewnątrz aparatu. Zmianę tę wprowadzono na podstawie wyników prowadzonych równolegle prób półtechnicznych oraz rozważań teoretycznych na temat przebiegu procesu odwadniania.

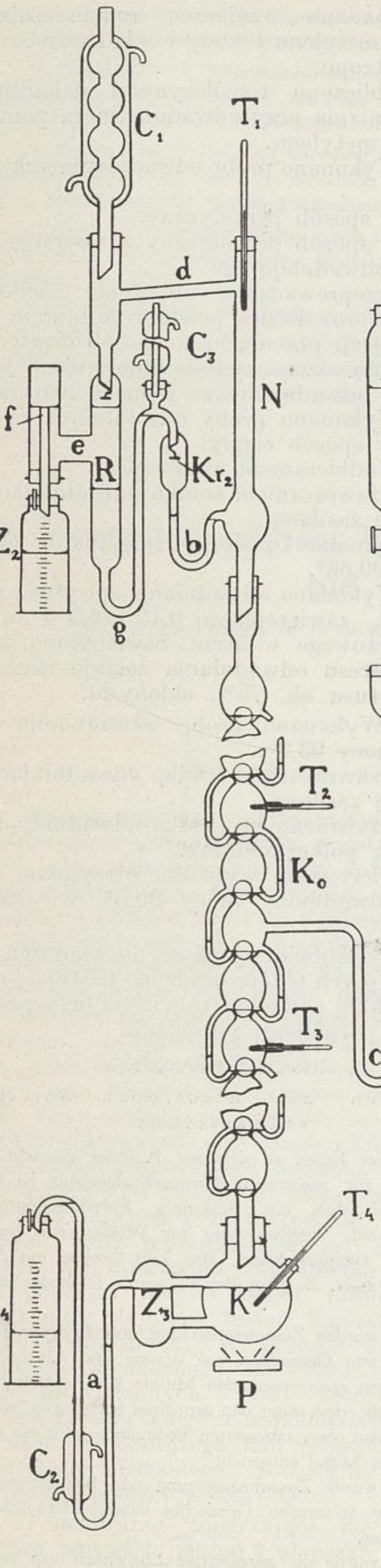
Szkice aparatury przedstawiono na rycinach 9 i 10.

Użyta kolumna posiadała 30 półek.

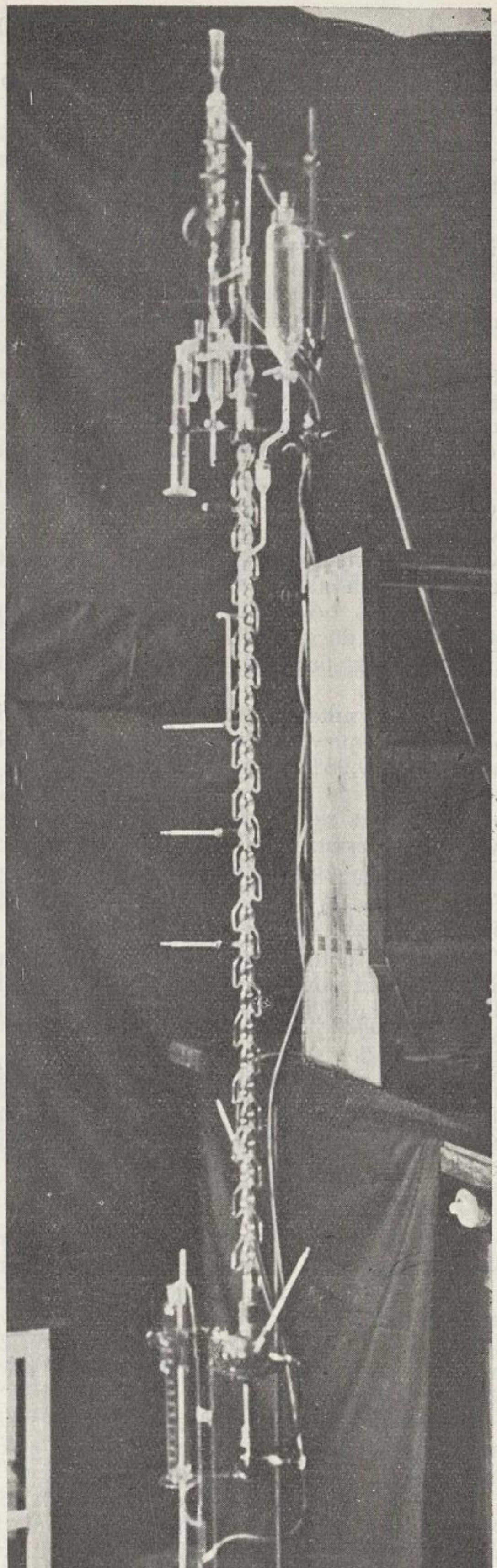
Ilość środka odwadniającego wprowadzono w takiej ilości, by rozkład temperatur na poszczególnych półkach odpowiadał w przybliżeniu obliczonemu teoretycznie.

TABLICA 8.

| Ilość doprowadzonego spirytusu | Temperatury na półkach | | | | | | Ciśnienie w kubie cm słupa $C_2H_5OH$ | Ilość wody usuniętej $cm^3$ | Ilość spirytusu odwodnionego $cm^3$ | U w a g i |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 20 | 16 | 12 | 4 | 0 | | | | |
| 160 | 38,1 | 39,5 | 40,5 | | 77,8 | 79,8 | 29 | 11 | | |
| 0 | 38,1 | 39,5 | 40,5 | | 77,6 | 79,8 | 29 | 0 | 0 | |
| 150 | 38,2 | 40,2 | 41,6 | | 77,8 | 80,0 | 29 | 18 | 161 | |
| 290 | 38,2 | 39,7 | 41,2 | | 77,6 | 80,0 | 29 | 29 | 236 | moc spir. odw. 99,8⁰ |
| 450 | 38,3 | 40,1 | 41 | 47,2 | 77,8 | 80,4 | 29 | 41 | 420 | |
| 500 | 38,3 | 40,1 | 41 | 47,5 | 77,9 | 80,4 | 29 | 46 | 491 | moc spir. odw. 99,98⁰ |
| 650 | 38,3 | 40,2 | 41,4 | 48,4 | 77,9 | 80,1 | 21 | 82 | 591 | |
| 800 | 38,3 | 40,3 | 41,2 | 49,0 | 77,8 | 80,1 | 21 | 76 | 720 | moc spir. odw. 99,9⁰ |




Rycina 9.



Rycina 10.

Ogrzewanie regulowano w ten sposób, by przepływ chlorku metylenu z rozdzielacza *R* przez rurkę *g*, kroplomierz $Kr_2$ i kolanko *b* był odpowiednio wielki.

Kolumnę zasilano spirytusem mocy 93,2° ze zbiornika $Z_1$ przez rurkę *h*, kroplomierz $Kr_1$ i kolanko *c* na 24 półkę.

Odpowiednio do przepływu chlorku metylenu przez kroplomierz $Kr_2$ regulowano zasilanie spirytusem, a mianowicie na każde 4—5 kropel chlorku metylenu wprowadzano przez kroplomierz $Kr_1$ kroplę spirytusu. Pary heteroazeotropu dwuskładnikowego chlorek metylenu—woda oddestylowywały w górę i skraplały się w chłodnicy zwrotnej $C_1$. Mieszanina dwufazowa spływała do rozdzielacza *R*, gdzie ulegała rozwarstwieniu.

Warstwę górną wodną usuwano w sposób ciągły na zewnątrz. Dolną warstwę, zawierającą głównie chlorek metylenu z niewielką ilością rozpuszczonej w nim wody, kierowano na najwyższą 30 półkę.

Spirytus odwodniony odbierano w postaci cieczy do zbiornika $Z_4$.

Przebieg procesu odwadniania podano w tablicy 8.

Jak wynika z przebiegu odwadniania, otrzymany spirytus posiadał bardzo wysoką moc 99,9—99,98°. Zawartość aldehydu w próbs ce pobranej po zmieszaniu wszystkich frakcji wynosiła 0,03 g aldehydu octowego w litrze spirytusu 100°.

W trakcie tej próby usunięto więc około 76% całkowitej ilości wprowadzonego aldehydu octowego.

Należy podkreślić, że wyniki otrzymane przy zastosowaniu tego nowego sposobu odwadniania były wyraźnie lepsze, od poprzednich.

Również, jak to zauważono, kolumna odwadniająca pracowała bardziej regularnie, co przejawiało się w niewielkich wahaniach temperatur na poszczególnych półkach.

## Streszczenie i wnioski.

Tematem przeprowadzonych badań było opracowanie na skalę laboratoryjną azeotropowej metody odwadniania spirytusu przy użyciu takiego środka porywającego, który tworzy azeotrop z wodą, nie tworzy zaś mieszanin azeotropowych z alkoholem i wodą. W tym celu:

1. Zbadano składy i temperatury wrzenia szeregu mieszanin alkoholu i wody z różnymi środkami azeotropującymi.

Stwierdzono, że z pośród zbadanych substancyj wyżej wymienionym warunkom dla środka odwadniającego odpowiada chlorek metylenu.

2. Zbadano skład i temperaturę wrzenia azeotropu woda—chlorek metylenu.

3. Zbadano wzajemną rozpuszczalność chlorku metylenu i wody i skład warstw heteroazeotropu.

4. Obliczono współczynniki dekantacji i odwadniania przy odwadnianiu za pomocą chlorku metylenu.

5. Wykonano próbę odwadniania rektyfikatu:

a) w sposób periodyczny,

b) w sposób periodyczny z zawracaniem środka odwadniającego.

6. Przeprowadzono obliczenie wielkości powrotu oraz liczby półek w kolumnie odwadniającej, pracującej w sposób ciągły.

7. Sprawdzono metodę obliczania kolumny przy odwadnianiu za pomocą benzolu.

8. Wykonano próby odwadniania rektyfikatu w sposób ciągły:

a) z odbieraniem azeotropu,

b) z zawracaniem środka odwadniającego na półkę zasilaną.

Otrzymano tą drogą spirytus o mocy 99,3° i 99,66°.

9. Wykonano odwadnianie spirytusu mocy 96,5°, zawierającego 0,12 i 0,5 g aldehydu octowego w litrze. Stwierdzono, że w toku procesu odwadniania zostaje usunięte ze spirytusu ok. 75% aldehydu.

10. Wykonano próbę odwadniania surówki mocy 93,2%:

a) z zawracaniem środka odwadniającego na półkę zasilaną,

b) z zawracaniem środka odwadniającego na górną półkę kolumny.

W pierwszym wypadku otrzymano spirytus odwodniony mocy 99,3°, w drugim 99,9°.

Na podstawie wyników doświadczeń laboratoryjnych przeprowadzono następne próby na skalę półtechniczną, które będą przedmiotem późniejszej publikacji.


## ZUSAMMENFASSUNG.

### Verfahren zur azeotropen Spiritusentwässerung.

Verfasser haben es sich zur Aufgabe gemacht, ein Verfahren zur azeotropen Spiritusentwässerung zu bearbeiten, bei dem ein derartiges Entwässerungsmittel benutzt wird, welches wohl mit Wasser ein binäres azeotropes Gemisch bildet, aber kein ternäres mit Alkohol und Wasser. Zu dem Behufe wurde folgendes unternommen:

1) Es wurden Zusammensetzung und Siedepunkte einer Reihe von Gemischen von Wasser und Alkohol mit verschiedenen azeotropierenden Mitteln bestimmt. Es wurde festgestellt, dass unter den geprüften Substanzen Methylenchlorid den oben angesetzten Bedingungen für ein azeotropierendes Mittel entspricht.

2) Es wurde Zusammensetzung und Siedetemperatur des binären azeotropen Gemisches Wasser-Methylenchlorid bestimmt.

3) Es wurde die gegenseitige Löslichkeit von Wasser

und Methylenchlorid sowie die Zusammensetzung der beiden Schichten des Heteroazeotropen bestimmt.

4) Es wurde der Dekantationskoeffizient sowie der Entwässerungskoeffizient bei dem, mit Hilfe von Methylenchlorid durchzuführendem Entwässerungsverfahren, berechnet.

5) Es wurde ein Versuch der Entwässerung von Rektifikat ausgeführt und zwar a) periodisch b) periodisch unter Rückführung des Entwässerungsmittels.

6) Es wurde die Rücklaufmenge sowie die Anzahl der Böden in der Entwässerungskolonne beim kontinuierlichen Verfahren berechnet.

7) Die Methode der Berechnung der Kolonne wurde an der Entwässerung mit Hilfe von Benzol geprüft.

8) Es wurden Versuche ausgeführt zur kontinuierlichen Entwässerung von Rektifikat a) unter Sammeln des azeotropen Gemisches; b) mit Rückführung des Entwässerungsmittels auf einen der Böden. Es wurde so ein Spiritus von 99,3° und 99,66° erhalten.

9) Es wurde die Entwässerung zweier Spiritussorten von 96,5° durchgeführt, welche einen Gehalt von 0,12 und 0,5 g/l an Acetaldehyd besassen, wobei festgestellt werden konnte, dass in dem Entwässerungsprozess bis 75% des Aldehydes mit entfernt werden.

10) Es wurden Versuche der Entwässerung eines Rohspiritus von 93,2° ausgeführt unter Rückführung des Entwässerungsmittels a) auf den gespeisten Boden; b) auf den obersten Boden der Kolonne. Im zweiten Falle wurde ein Spiritus von 99,9° erhalten.

Auf Grund dieser Laloratoriumsversuche wurden weitere Versuche in halbtechnischen Ausmasse durchgeführt, über welche später berichtet werden vird.

---

# O poprawie jakości koksu górnośląskiego przez zastosowanie dodatku półkoksu. I.

Sur l'améliorement de la qualié du coke de la Haute-Silésie par addition du sémi-coke.

Dr inż. MICHAŁ CHORĄŻY

Koksownia Walenty

Nadeszło 20 lipca 1938

## Wstęp.

Wzrost wytwórczości hutnictwa, jaki się zaznaczył w naszym kraju w latach ostatnich, oraz przewidywany jego rozwój w latach najbliższych, każe zwrócić szczególną uwagę na jedno z tworzyw wielkopiecowych, a mianowicie na koks. Zagadnienie to nabiera coraz większego znaczenia wobec obecnego niedostatecznego stanu naszych koksowni, oraz nie najlepszej jakości koksu hutniczego, produkowanego z przeważającej ilości posiadanych węgli gazowych spiekających się. O ile koksownictwo nasze uczyniło duży wysiłek w kierunku modernizacji niektórych zakładów w latach 1929 do 1931, a ostatnio gruntownego remontu i uruchomienia grup od szeregu lat nieczynnych, oraz budowy nowych grup piecowych, zwiększających stan posiadania w tej dziedzinie, o tyle nie rozwiązano zagadnienia w zakresie poprawy jakości koksu, mimo szeregu dodatnich wyników badań laboratoryjnych i półtechnicznych. W pracach działu węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego prowadzonych pod kierownictwem W. Świętosławskiego ze współudziałem B. Rogi oraz M. Chorążego nad poprawą jakości koksu górnośląskiego, podzielono problem poprawy jakości koksu na:

a) usiłowania zmierzające do wprowadzenia pewnych zmian i ulepszeń w istniejących urządzeniach koksowniczych;

b) całkowitą zmianę systemu koksowania w kierunku bardziej przystosowanym do własności posiadanych węgli gazowych spiekających się.

Badania w tym ostatnim kierunku prowadzi od dłuższego czasu Dział Węglowy Ch. I. B., przy czym opracowana została odmienna od dotychczasowej metoda koksowania węgli zarówno gazowych spiekających, jak też i niespiekających się. Duża elastyczność w wyborze surowców, z których koks może być produkowany, stawia przed tego rodzaju metodami znaczne widoki rozwoju.

O ile idzie o istniejące urządzenia koksownicze, a zatym z punktu widzenia teraźniejszości, tudzież bliskiej przyszłości, pozostaje jeszcze wiele do zrobienia w pierwszym rzędzie:

1) W doborze węgla, z którego koks ma być produkowany. Mamy tutaj na myśli dokładniejszą klasyfikację do tego celu pokładów węgla koksowniczego z wydzieleniem pokładów, pogarszających jakość koksu, oraz zastosowanie odpowiednich metod oczyszczania węgla od części mineralnych (przerostu skały płonnej) i frakcji zawierających znaczniejsze ilości szkodliwej dla koksownictwa odmiany petrograficznej—fuzytu—, zastosowanie flotacji z możliwością użycia flotatów wzbogaconych w witryt jako dodatek do węgla koksowego i tp.

Jak wynika z publikacji prof. dr B u d-

ryka[1]) flotacja pianowa daje bardzo dobre wyniki dla uzyskania z miałów pewnych gatunków węgli koksujących, koncentratów o niskiej zawartości popiołu i wysokiej liczbie spiekania. Zastosowane w ostatnim roku urządzenie do flotacji pianowej w jednej z koksowni górnośląskich potwierdziło w zupełności w skali technicznej wyniki badań laboratoryjnych prowadzonych w Akademii Górniczej w Krakowie.

2) Przez modernizację urządzeń koksowniczych z uwzględnieniem specyficznych własności naszego węgla w doborze komór koksowniczych o odpowiedniej szerokości, przy zachowaniu jednakże wysokich temperatur koksowania, dających odpowiednie wydajności i pożądany skład produktów ubocznych. Jako konieczny warunek należy uważać możliwość regularnego i równomiernego ogrzewania ścian piecowych.

3) Przez dobór odpowiednich mieszanek koksowniczych. Nieodzownym w tym przypadku będzie stosowanie mielenia węgla według odpowiedniego składu procentowego ziarn o różnej wielkości, oraz bardzo dokładne zmieszanie kilku gatunków węgli, względnie też innych stosowanych dodatków.

Literatura.

Badania licznych autorów[2]), a między innymi prace Chemicznego Instytutu Badawczego[3]), wykazały, że znaczną poprawę jakości koksu z węgli typu gazowo-płomiennych uzyskuje się na drodze koksowania mieszanin tegoż węgla z węglem chudym o znacznej zdolności prężności wydymania, a w braku tegoż z półkoksem, produktem suchej destylacji węgla w niskich temperaturach[4]).

Z prac, które stoją blisko omawianego zagadnienia należy wymienić poza cytowanymi pracami Ch. I. B. publikację W. Meyna[5]) omawiającą gospodarczą i techniczną stronę stosowania półkoksu dla poprawy własności koksujących węgli górnośląskich, oraz pracę doświadczalną zebraną w dysertacji doktorskiej inż. H. H. Koppersa[6]) „O poprawie koksu górnośląskiego i utlenianiu węgli górnośląskich" ze względu na to, że autor zajmował się węglami górnośląskimi, pochodzącymi z Dębieńska, z kopalni Richter i Laura. Chodziło tu o możliwość zastosowania węgla spiekającego do wyrobu półkoksu, co mogło nastąpić tylko po uprzednim utlenieniu tego węgla i zniszczeniu jego własności spiekających. W przeciwnym razie węgiel zapiekał się w urządzeniu do półkoksowania, uniemożliwiając dalszą pracę.

Nawiązując do powyższych badań rozpoczęto pracę nad praktycznym rozwiązaniem tego problemu w koksowni Walenty, przy czym artykuł niniejszy podaje w pierwszej części wyniki uzyskane w ciągu ubiegłego roku w skali przemysłowej; w drugiej części artykułu podane będą wyniki prób zmierzających do wyjaśnienia teoretycznych podstaw możliwości poprawy jakości koksu produkowanego z węgli gazowych spiekających się za pomocą dodatku półkoksu, a w szczególności półkoksu produkowanego z węgli utlenionych.

Do wyboru materiału, z którego otrzymano później półkoks w koksowni Walenty, dały asumpt prace dr B. Rogi nad produkcją koksu z węgla gazowego spiekającego się z dodatkiem węgla gazowo-płomiennego, który przez czas dłuższy leżał na zwale, ulegając działaniu czynników atmosferycznych. Zastosowanie dodatku tego materiału dało dobry wynik, pozwalając na podwyższenie twardości koksu produkowanego z samego tylko węgla o kilka stopni.

TABLICA I.

| L. p. | Rodzaj mieszaniny | | Wytrzymałość mechaniczna koksu | |
|---|---|---|---|---|
| | | | >40mm | <10mm |
| 1 | 100% węgla gazowego spiekającego I | — | 28,0 | 10,5 |
| 2 | 93% węgla gazowego spiekającego I | 7% węgla ze zwału | 35,6 | 10,0 |
| 3 | 90% węgla gazowego spiekającego I | 10% miału ze zwału dotlenionego w piecu obrotowym | 46,0 | 11,2 |
| 4 | 90% węgla gazowego spiekającego I | 10% półkoksu ze świeżego groszku węglowego | 47,0 | 10,0 |
| 5 | 92% węgla gazowego spiekającego I | 8% półkoksu ze zwietrzałego miału | 54,0 | 8,8 |
| 6 | 90% węgla A | 10% półkoksu ze zwietrzałego miału | 70,0 | 9,4 |

Przeprowadzone przez nas w skali technicznej próby koksowania mieszanki węgla

[1]) Prof. dr Budryk — Flotacja i perspektywy zastosowania jej do węgli polskich. Życie techniczne — Lwów 1937.

[2]) F. Bönneman, Glückauf 62 — 1551 (1926).

[3]) W. Świętosławski, M. Chorąży, B. Roga — Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego — Przegląd górn.-hutniczy — 8 — 429 (1932).

[4]) Na techniczną skalę stosowana była poprawa koksu przez dodatek półkoksu w Zagłębiu Saar w koksowni Heinitz.

[5]) W. Meyn—Z. Oberschl. Berg-und Hüttenmänn. Ver. Katowice, 64 5472 (1925).

[6]) H. Koppers — Koppers Mitteilungen — zeszyt 1 (1931).

gazowego spiekającego się z dodatkiem półkoksu, otrzymanego ze zwietrzałego miału z hałdy, dały dobre wyniki (tablica I) i skłoniły nas do oparcia metody technicznej na tego rodzaju materiale, oraz do podjęcia pewnych prób wyjaśnienia teoretycznych podstaw tego zjawiska.

Urządzenie do półkoksowania.

Do prac doświadczalnych przeprowadzonych w koksowni Walenty nad otrzymywaniem półkoksu z różnych węgli, służył mały piec obrotowy o zdolności przeróbczej 1,5—2 t półkoksu na 24 h. Po otrzymaniu dodatnich wyników, przystąpiono z inicjatywy Naczelnego Dyrektora R. G. W. inż. B. Pietrzykowskiego do produkcji koksu hutniczego w skali technicznej.

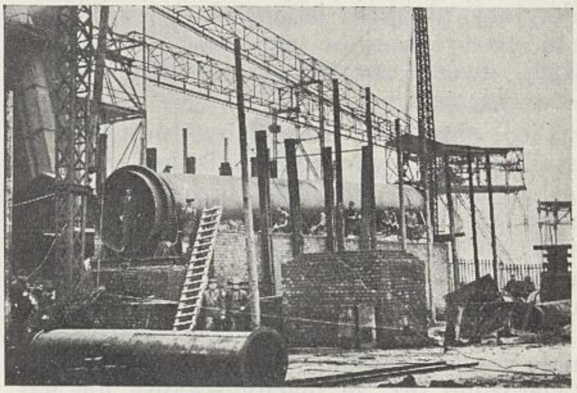
Zbudowano we własnym zakresie większą instalację, której dzienna zdolność przeróbcza wynosiła około 20 t półkoksu, oraz rozpoczęto stałą produkcję ulepszonego koksu. Po rocznej obserwacji ruchu tej instalacji wybudowano jeszcze jeden większy piec obrotowy o produkcji dziennej około 40 t półkoksu.

Produkcja półkoksu odbywa się w instalacjach typu bębna obrotowego.

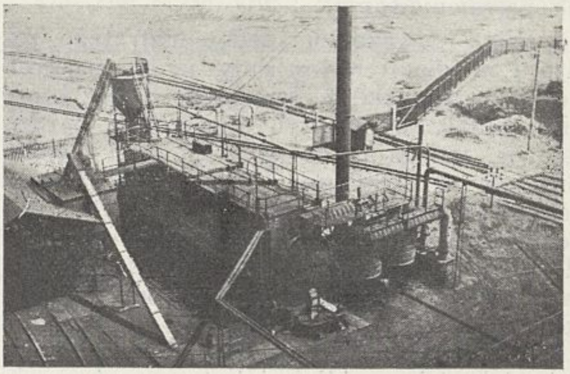
Piec o długości około 20 m, składa się z żelaznego bębna obrotowego, który na obu końcach posiada opaski w kształcie pierścieni, opierające się na rolkach nośnych. Od strony wlotu wmontowane są ponadto 2 rolki dodatkowe, redukujące nacisk poosiowy, występujący przy nachyleniu bębna w kierunku do wlotu. Również od strony wlotu na bębnie osadzona jest opasująca go ślimacznica, która w połączeniu z wałem ślimaka, napędzanym za pomocą kół zębatych, nadaje bębnowi ruch obrotowy. Wlot bębna jest połączony ze zbiornikiem miału węglowego o pojemności 10 t za pomocą specjalnego urządzenia, umożliwiającego dostarczanie miału do bębna w sposób ciągły. Przy wylocie znajduje się rura odprowadzająca gazy i pary powstałe z destylacji węgla do rury zbiorczej (hydrauliki) istniejących pieców koksowniczych, oraz odpowiednie urządzenie do wydobywania półkoksu z bębna obrotowego, przy zachowaniu całkowitej szczelności instalacji. Jest to rura o średnicy 400 mm, w którą wmontowano koło łopatkowe w pozycji pionowej, wyrzucające półkoks w sposób ciągły, do odpowiednich urządzeń, w których następuje suche gaszenie koksu.

Mechanizm napędu bębna, urządzenia dostarczającego węgiel ze zbiornika stojącego przy wlocie bębna, oraz koła wyrzucającego półkoks z bębna, jest poruszany przez ten sam silnik, wbudowany od strony napełnienia bębna obrotowego, przy czym napęd dla urządzenia wyładowującego półkoks przenoszony jest przy pomocy wałka o odpowiedniej długości, pary kół stożkowych, oraz łańcucha Galla.

Bęben obrotowy znajduje się w piecu, składającym się z 8 komór grzewczych, zbudowanych z cegły szamotowej. Komory te są połączone ze sobą, tworząc labirynt w kształcie linii spiralnej tak, że gazy spalinowe przechodzą linią śrubową wzdłuż całego walczaka aż do ostatniej komory, z której mają ujście do komina. Pod komorami tymi znajdują się komory spalinowe z wmontowanymi palnikami na gaz. Komory górne są oddzielone od komór spalania ścianką poziomą, tworząc kratownicę z cegieł szamotowych w tym celu, aby uniemożliwić bezpośrednio styk ognia z żelaznym walczakiem. Temperatura w komorach wahać się może od 450° — 650°. Cały piec stoi na fundamentach betonowych, opartych na płycie żelbetonowej. Gazy spalinowe przechodzą kanałem spalinowym do komina o średnicy 800 mm i wysokości 20 m.



Rycina 1. Piec w budowie.



Rycina 2. Piec w ruchu.

Otrzymany półkoks jest poddawany mieleniu w młynach i mieszany w odpowiednim stosunku z węglem koksowym, natomiast produkty uboczne przez odpylacz, zamknięcie hydrauliczne i chłodnicę są dopuszczane

do ogólnej masy gazu idącego z pieców koksowniczych.

Przez zastosowanie dwóch niezależnych urządzeń piecowych o różnej produkcji możemy w trzech grupach pieców koksowniczych produkować w miarę potrzeby koks twardy, przy czym wybór wielkości produkcyjnej obydwu jednostek pozwala na dużą elastyczność w zależności od ruchu jednej, dwóch czy też trzech grup pieców koksowniczych.

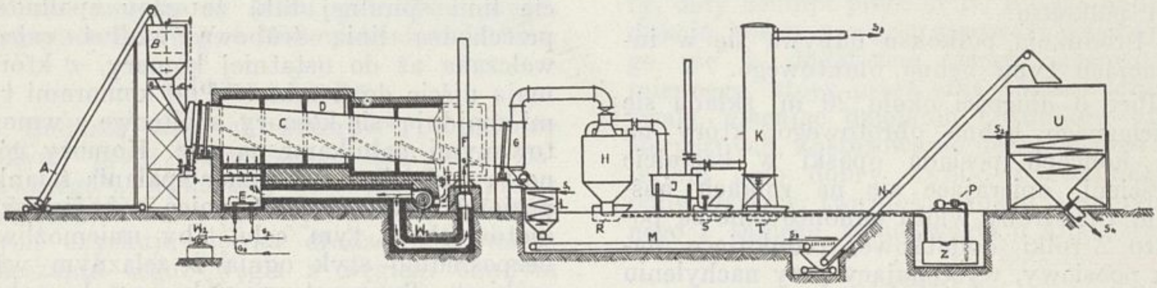
Piec obrotowy, który był prototypem instalacji do otrzymywania półkoksu w Niemczech, został tam później zarzucony ze względu na to, że dawał materiał o dużej ilości miału, co nie było pożądane w tych przypadkach, kiedy produkowany półkoks miał służyć jako materiał opałowy w kawałkach; z urządzenia tego typu uzyskiwano również smołę zanieczyszczoną pyłem półkoksowym. Stwierdzono też, że blachy stalowe nie nadawały się do pracy w tych temperaturach gazów obiegowych, które były potrzebne, aby materiał wygazować do 550—600$^{0}$. Wysoką temperaturę stosowano dla uzyskania dużej ilości smoły. Ponoszono wreszcie dość znaczne koszty remontu urządzeń obrotowych, w związku ze znaczną ilością ruchomych części, oraz duże zużycie ciepła na promieniowanie.

Mimo poważnych niedomagań tego rodzaju instalacji wybraliśmy ją dla naszych celów w związku z szeregiem zalet, które się okazały w naszych warunkach bardzo istotne. Polegają one na tym, że w bębnie obrotowym otrzymuje się materiał bardzo jednolicie odgazowany, przy niezbyt dużej rozpiętości wielkości ziarna miału użytego do półkoksowania, co stanowi nieodzowny warunek korzystnego działania półkoksu jako środka odchudzającego.

Koszt instalacji liczony w stosunku do jej zdolności przeróbczej jest w porównaniu z innymi typami pieców do półkoksowania niski. Czas potrzebny na zatrzymanie i uruchomienie tego rodzaju instalacji jest stosunkowo bardzo krótki.

W związku z celem, do którego półkoks ma być użyty, pożądane jest właśnie otrzymanie produktu w postaci możliwie silnie rozdrobnionego miału, a ponieważ temperatura półkoksowania nie powinna w żadnym razie przekraczać 480 — 500$^{0}$, wytrzymałość blachy jest stosunkowo jeszcze dość znaczna. Zastosowanie opalania za pomocą stałego kołowego obiegu gazów spalinowych, uzupełnianych w osobnym palenisku, pozwala z jednej strony na całkowite wyeliminowanie szkodliwego styku płomienia z blachą kotła, z drugiej strony pozwala na znacznie korzystniejsze warunki spalania o ile idzie o zużycie ciepła na jednostkę półkoksowanego węgla. Zresztą musimy podkreślić, że w tym przypadku nie jest istotny rodzaj instalacji, który obierzemy dla produkcji półkoksu, lecz własności otrzymanego produktu, zależne od warunków fizyko-chemicznych procesu.

Jak wskazuje załączony schemat (rycina 3) miał węglowy z wagonów dostaje się przez podnośnik *A* do zbiornika nad piecem *B*, skąd dozowany za pomocą odpowiedniego urządzenia, ułatwiającego przesuwanie się węgla o różnej zawartości wilgoci dostaje się do bębna obrotowego *C*, z którego po około 45 minutach wychodzi jako gotowy półkoks przez urządzenie do wydobywania gorącego półkoksu *G*. Otrzymany półkoks przechodzi do zbiornika *L*, gdzie jest gaszony na sucho parą wodną $S_1$ i stąd za pomocą transporterów *M* i *N* dostaje się do zbiornika *U* o pojemności około 8 godzinnej produkcji, zasilającego elewator, podnoszący miał do młynów i mieszarni. Piec jest ogrzewany za pomocą gazów spalinowych sposobem obiegowym.




Rycina 3.

Produkty uboczne przez odpylacz *H*, zamknięcie hadrauliczne *J* i chłodnicę *K* prowadzi się na razie do przewodu gazowego pieców koksowniczych $S_3$.

Stwierdziliśmy na podstawie kilkudziesięciu pomiarów[8]) bezpośrednich, że ogólne zużycie ciepła na 1 kg węgla (10% wilgoci) półkoksowanego wynosi 550 kal. (bez

[7]) A. Thau — Die Schwelung von Braun-und Steinkohle. Halle. str. 331 (1927).

[8]) Pomiary przeprowadził p. inż. St. Przybyłowicz.

ogrzewania obiegowego). Zużycie prądu elektrycznego łącznie z transportem i mieleniem półkoksu wynosi 17,6 Kwh na 1 tonę wyprodukowanego półkoksu. Zużycie pary 50 l/t; Zużycie wody 1 m³/t. Do obsługi bębna potrzeba na zmianę trzech robotników, a mianowicie jednego wykwalifikowanego maszynisty, jednego robotnika do obsługi urządzenia odbiorczego na półkoks i jednego do obsługi elewatorów. Koszt zużytych materiałów ruchu i koszt napraw wynosi około 1,50 zł/t.

Materiał wyjściowy.

Do produkcji półkoksu służył miał węgla gazowo-płomiennego, który uległ daleko idącemu procesowi zwietrzenia, wskutek przebywania przez czas dłuższy (około 1 roku) na zwałach. Odpowiednia organizacja sypania na zwał materiału świeżego oraz pobieranie po określonym czasie miału zwietrzałego, przy zachowaniu określonych warunków magazynowania miału takich np. jak wysokość i temperatura zwału, pozwala na ciągłość produkcji koksu specjalnego. Miał uzyskany posiadał własności przedstawione w tablicy II.

TABLICA II.

| Rodzaj węgla | Wilgoć % | Popiół*) % | Cz.*) lotne | L. spiekania |
|---|---|---|---|---|
| Miał węglowy świeży . . | 7,2 | 14,01 | 29,98 | 3,4 |
| Węgiel gazowo-płomienny ze zwału (średnia 1937) | 9,8 | 14,69 | 28,45 | 0,0 |
| Węgiel gazowo-płomienny utleniony w piecu . . . | — | 14,30 | 23,60 | 0,0 |

*) Liczone na węgiel suchy

Równocześnie stosowano dla porównania również miał węglowy świeży, jak też i sztucznie dotleniony, przez działanie powietrza podgrzewanego w temperaturze 200—250° na węgiel przepuszczany przez piec obrotowy, ogrzewany do temperatury około 250°. Miał ten posiadał własności przedstawione w tablicy II.

W wyniku półkoksowania uzyskujemy średnio, licząc na użyty węgiel suchy:

| | |
|---|---|
| półkoksu (suchy) . . . . . . | 88 % |
| smoły . . . . . . . . . . | 4 % |
| smoły w pyle z odpylacza . . | 0,3 % |
| benzyn . . . . . . . . . | 0,3 % |
| gazu . . . . . . . . . . | 45 m³ |

Własności otrzymywanej prasmoły[9])

Prasmołę analizowano na zawartość wody i pyłu; próbkę 1 kg prasmoły poddawano każdorazowo destylacji frakcjonowanej, bez użycia pary wodnej, w normalnym aparacie według Krämera i Spilkera, nie przeprowadzając uprzednio odwodnienia. Uzyskane wyniki ilustruje tablica III, w której przytoczono wyniki frakcjonowanej destylacji trzech prób smoły, przy czym do zestawienia tego wybrano przykłady najbardziej charakterystyczne.

[9]) Badania prasmoły i benzyn przeprowadzone zostały w laboratorium badawczym koksowni Walenty przez p. inż. B. Zubrzyckiego.

TABLICA III.

| L. bieżąca próbki smoły | C. gat. przy 20° | Zawartość wody % | Zawartość pyłu % | Frakcje liczone na smołę bezwodną: do 170° % | 170—230° % | 230—270° % | 270—330° % | Pozostałość % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,139 | 4,6 | 4,92 | 12,9 | 17,8 | 8,0 | 14,5 | 46,8 |
| 2 | 1,148 | 9,8 | 6,04 | 13,0 | 14,7 | 10,3 | 9,9 | 48,8 |
| 3 | 1,150 | 4,2 | 6,80 | 6,2 | 14,2 | 11,0 | 12,9 | 53,2 |

TABLICA IV.

| L. bieżąca próbki smoły | Zawartość fenoli i kw. karbonowych oraz zasad we frakcjach — Fenole i kw. karbon. — Frakcje: do 170° % | 170—230° % | 230—270° % | 270—330° % | Zasady — Frakcje: do 170₀ % | 170—230° % | 230—270₀ % | 270—330₀ % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | 48 | 46 | 41 | 3,0 | 5,0 | 3,0 | 5,5 |
| 2 | 2 | 44 | 42 | 46 | 2,0 | 4,5 | 4,0 | 4,0 |
| 3 | 3 | 42 | 48 | 45 | 3,5 | 6,5 | 4,0 | 6,0 |

Destylację prowadzono do temperatury 330°, w której zaczynają destylować produkty szybko się zestalające.

W uzyskanych frakcjach oznaczano fenole i kwasy karbonowe przez ekstrakcję ługiem sodowym w olejku poekstrakcyjnym, zawartość zasad organicznych przez ekstrakcję 10% roztworem kwasu siarkowego. Wyniki tych analiz dla prób, zestawionych w tablicy III, umieszczono w tablicy IV, w której podano procentową zawartość składników kwaśnych i zasadowych w poszczególnych frakcjach, w przeliczeniu na ilość danej frakcji.

Tablica V podaje ogólną zawartość składników kwaśnych i zasadowych w przeliczeniu na ilość wziętej do badania prasmoły. Dla dokładniejszego określenia charakteru chemicznego frakcji lekkich, przeprowadzono zachowawczą destylację około 50 kg prasmoły, z uzyskanej w ten sposób frakcji do 280° redestylowano do 180° benzyny, przeprowadzając następnie dokładną analizę wrzenia według E n g l e r a (wykres 4) i analizę składu chemicznego wg. R i e s e n f e l d a i B a n d t e g o[10]).

TABLICA V.

| L. bież. smoły | Destylat | | | | Pozostałość % |
|---|---|---|---|---|---|
| | ciała obojętne % | fenole i kw. karbon. % | zasady % | | |
| 1 | 32,1 | 18,5 | 2,5 | | 46,8 |
| 2 | 33,9 | 15,6 | 1,7 | | 48,8 |
| 3 | 27,3 | 17,2 | 2,3 | | 53,2 |

Rycina 4 podaje krzywą wrzenia benzyny z prasmoły przy czym krzywa górna charakteryzuje benzynę surową, krzywa dolna redestylowaną.

S k ł a d c h e m i c z n y b e n z y n y z p r a s m o ł y.

Analiza chemiczna dała następujący wynik:

| | |
|---|---|
| Węglowodory nienasycone (olefiny i dwuolefiny) | 42,4% |
| Węglowodory aromatyczne | 31,4% |
| Węglowodory alifatyczne i nafteny | 12,2% |
| Fenole i kwasy karbonowe | 14,0% |
| Zasady organiczne | 1,0% |
| Ciężar właściwy przy 20° | 0,849 |

B e n z y n a z g a z u.

Lekkie benzyny zawarte w gazie, chwytane zapomocą węgla aktywnego w zmodyfikowanej aparaturze K a t t w i n c k l a, poddawano każdorazowo wyczerpującej analizie; jakkolwiek przebieg krzywych wrzenia powyższych benzyn nie ulegał większym odchyleniom, znaleziono duże wahania w składzie chemicznym. Dla przykładu przytoczono poniżej analizy wykonane według metody R i e s e n f e l d a i B a n d t e g o dwóch benzyn gazowych najbardziej różniących się w składzie (tablica VI).

Przebieg wrzenia benzyny ilustruje rycina 5. Ciężar właściwy benzyny przy 20° wynosił 0,740.

TABLICA VI.

| L. bież. benzyny gazowej | C. właść. przy 20° | Węglowodory | | | Fenole | Zasady |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | nienasycone | aromatyczne | alifatyczne i nafteny | | |
| 1. | 0,795 | 52,6 | 31,5 | 14,8 | 1,0 | — |
| 2. | 0,740 | 66,2 | 15,0 | 17,8 | 1,0 | — |

S k ł a d i w ł a s n o ś c i g a z u.

Otrzymywany gaz posiadał średni skład następujący:

| | |
|---|---|
| $CO_2$ | 8,07% |
| $C_mH_n$ | 4,75% |
| $O_2$ | 2,18% |
| CO | 7,78% |
| $H_2$ | 4,90% |
| $CH_4$ (etanu oddzielnie nie oznaczano) | 58,20% |
| $N_2$ | 14,12% |
| Ciężar właściwy przy 0° i 760 mm Hg. | 0,776 |
| Ciepło spalania | 6702,8 kal. |
| Wartość opałowa | 6002,9 „ |

W ł a s n o ś c i o t r z y m y w a n e g o p ó ł k o k s u[11]).

| | |
|---|---|
| Wilgoć (po zgaszeniu wodą) | 2—3% |
| Popiół | 15,93% |
| Lotne części | 16,64% |

Półkoks otrzymuje się w formie słabo spieczonego a najczęściej zupełnie niespieczonego miału o barwie ciemno szarej. Półkoks ten w stanie gorącym zapala się szybko na powietrzu. Również półkoks zmielony, leżący przez czas dłuższy w grubszych warstwach, ulega samozapaleniu się. Półkoks jest na ogół kruchy, miele się szybciej i łatwiej, aniżeli węgiel. Przy mieleniu i czynnościach transportowych wydzielają się znaczne ilości pyłu, który ze względu zarówno na bezpieczeństwo, jak też i higienę pracy musi być usunięty za pomocą odpowiednich urządzeń odpylających.

M i e l e n i e i m i e s z a n i e p ó ł k o k s u z w ę g l e m k o k s o w n i c z y m.

Półkoks, którego zawartość wody nie powinna przekraczać 3%, musi być zmielo-

[10]) R i e s e n f e l d i B a n d t e. Lunge-Berl. IV. 741 (1933). K a t t w i n k e l. Brennstoffchem. 8, 353 (1927).

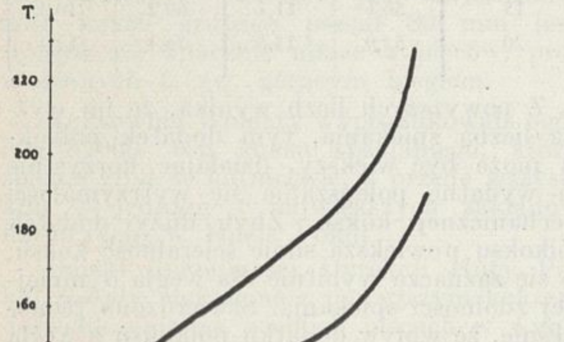
[11]) Dokładna analiza fizykochemiczna własności stosowanego półkoksu będzie podana w części drugiej niniejszej pracy.

TABLICA VII.

Skład i własności mieszanki użytej do koksowania (średnia roczna).

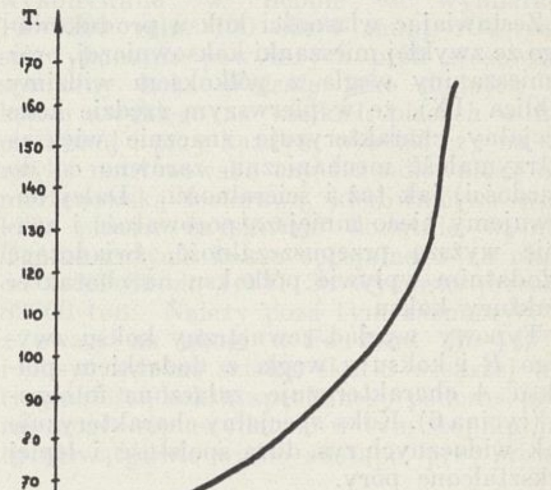
| | Wilgoć % | Popiół[12] % | Części lotne[12] % | Liczba spiek[13] % | Próba sitowa ziarna 3 mm % | 1,5—3 mm % | 1,5 mm % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Węgiel koksowniczy . . . . . . . . | 3,8 | 6,02[12]) | 31,13[12]) | 37,5 | — | — | — |
| Półkoks . . . . . . . . . . . . . . | 3,4 | 15,90[12]) | 16,64[12]) | 16,6 | 3,0 | 13,6 | 83,4 |
| | | | | | 5 mm % | 3—5 mm % | 0—3 mm % |
| Mieszanka koksownicza z 8% dodatkiem półkoksu . . . . . . . . . . | 11,0 | 6,5 | 30,49 | 33,5 | 4,0 | 14,0 | 82,0 |

ny dość drobno, w przeciwnym wypadku może spowodować znaczne zwiększenie się ścieralności koksu. Wyższa zawartość wody w półkoksie utrudnia dokładne wymieszanie z węglem.




Rycina 4.

Mielenie odbywa się w młynie młotkowym, po czym następuje dokładne dozowanie do węgla koksowego za pomocą stołów rozdzielczych i wreszcie dokładne zmieszanie, które uskuteczniano w mieszalniku z ramionami mieszającymi, następnie w drugim mieszalniku zaopatrzonym w ślimacznicę, gdzie równocześnie zwilża się mieszankę koksowniczą wodą, wreszcie w dezintegratorach.




Rycina 5.

Koks wytwarza się w piecach systemu *Collin* zbudowanych z cegieł dynasowych o szerokości komór 450 mm. Czas koksowania wynosił 32 h. Średnia temperatura komór 1010°.

Dla porównania koksowano również opisaną mieszankę w piecach systemu *Dr Otto*, dla których średni czas koksowania wynosił 18 h przy szerokości komór 450 mm i średniej temperaturze 1250°.

[12]) Liczono na substancję bezwodną.
[13]) Według zmodyfikowanej metody B. R o g i użyto antracytu w stosunku: 9 g na 1 g węgla.

Powyżej (tablica VII) podajemy przeciętny skład mieszaniny węgla z półkoksem idącej do pieca.

Ilość dodawanego półkoksu w naszych warunkach wahała się od 6,5% do 13%, przy czym ilość ta musiała być kilkakrotnie w ciągu dnia kontrolowana i dostosowana do wielkości liczby spiekania oznaczanej według zmodyfikowanej metody B. Rogi. Tablica VIII ilustruje wyraźnie zależność wytrzymałości koksu otrzymanego z mieszaniny węgla z półkoksem od liczby spiekania węgla koksującego się.

TABLICA VIII.

| Wytrzymałość mechaniczna w próbie bębnowej | Liczba spiekania się[14]) według skróconej metody B. Rogi | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 35,2 % | 41,3 % | 45,7 % | 50,3 % | 57,0 % |
| frakcja > 40 mm | 48,0 | 53,2 | 56,7 | 69,0 | 83,0 |
| frakcja < 10 mm | 10,3 | 9,6 | 8,7 | 9,6 | 9,5 |

Zestawiając własności koksu produkowanego ze zwykłej mieszanki koksowniczej, oraz z mieszaniny węgla z półkoksem widzimy (tablica IX), że w pierwszym rzędzie koks specjalny charakteryzuje znacznie większa wytrzymałość mechaniczną, zarówno co do twardości, jak też i ścieralności. Dalej obserwujemy nieco mniejszą porowatość i znacznie wyższą przepuszczalność, świadczącą o dodatnim wpływie półkoksu na charakter struktury koksu.

Typowy wygląd zewnętrzny koksu zwykłego *B* i koksu z węgla z dodatkiem półkoksu *A* charakteryzuje załączona fotografia (rycina 6). Koks specjalny charakteryzuje brak widocznych rys, duża spoistość i lepiej wykształcone pory.

Poniżej podajemy przeciętne wyniki własności koksu w okresie rocznej produkcji (1937). Wyprodukowano razem 54312 ton koksu hutniczego, o następujących własnościach:

[14]) Stosowano mieszankę 9 g antracytu i 1 g węgla.

| | |
|---|---|
| Wytrzymałość mechaniczna[15]) | 54,2% |
| Ścieralność | 8,9 % |
| Średnia zawartość popiołu | 9,56% |
| „ „ wilgoci | 6,85% |
| „ porowatość | 36,8% |
| „ zawartość lotnych części | 1,25% |

Niezależnie od powyższego badano zależność wytrzymałości mechanicznej koksu od procentowego dodatku półkoksu do węgla koksowniczego o różnej zdolności spiekania (tablica X).

TABLICA X.

| % dodatku półkoksu z węgla utlenionego % | Liczba spiekania węgla ok. 40. Próba bębnowa koksu[16]) >40 mm | <10 mm | Liczba spiekania węgla koksującego ok. 47. Próba bębnowa koksu >40 mm | <10 mm |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 39,8 | 8,0 | 43,7 | 7,1 |
| 8 | 52,1 | 8,3 | 53,2 | 7,8 |
| 10 | 54,2 | 9,8 | 59,7 | 8,6 |
| 15 | 56,1 | 11,2 | 69,2 | 10,3 |
| 20 | 52,9 | 15,5 | 74,4 | 13,9 |

Z powyższych liczb wynika, że im wyższa liczba spiekania, tym dodatek półkoksu może być większy, działając korzystnie na wydatne polepszanie się wytrzymałości mechanicznej koksu. Zbyt duży dodatek półkoksu powiększa silnie ścieralność koksu, co się zaznacza wybitnie dla węgla o mniejszej zdolności spiekania. Stwierdzono jednocześnie, że wpływ dodatku półkoksu z węgla utlenionego zaznacza się o wiele wyraźniej w przypadku użycia węgli o mniejszej liczbie spiekania. Dla węgli o znacznej liczbie spiekania różnica między działaniem półkoksu z węgla świeżego i utlenionego jest coraz mniejsza w miarę wzrostu liczby spiekania.

W tablicy XI podano wyniki badania zależności wpływu procentowego dodatku półkoksu od temperatury komór pieców.

Przeprowadzono również badania[16]) nad

[16]) We wszystkich doświadczeniach i próbach był bardzo pomocny p. Alojzy Grodoń.

TABLICA IX.

| Koks | Ilość koksu grubego powyżej 80 mm % | Wilgoć % | [15]) Popiół % | [15]) Części lotne % | Wytrzymałość mechaniczna 40 mm % | Wytrzymałość mechaniczna 10 mm % | Porowatość | Przepuszczalność | Uwagi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| zwykły | 75 — 80 | 5,4 | 10,03 | 1,67 | 35 | 9,0 | 39,8 | 12,1 | Struktura podłużna pałeczkowata z dużą zawartością rys. |
| specjalny | 85 — 95 | 6,85 | 9,56 | 1,25 | 55 | 8,2 | 36,7 | 47,3 | Struktura kubicznych brył, mało rys. |

[15]) Wytrzymałość mechaniczna była badana w bębnie obrotowym o wymiarach 1000/500 mm średnio co 30 ton wyprodukowanego koksu.

TABLICA XI.

| Temperatura komór | Dodatek półkoksu | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10% | | 15% | | 20% | |
| | >40 mm | <10 mm | >40 mm | <10 mm | >40 mm | <10 mm |
| 1000° | 54,2 | 9,8 | 56,1 | 11,2 | 52,9 | 15,5 |
| 1300° | 43,0 | 7,6 | 49,0 | 8,3 | 50,3 | 9,7 |

wpływem temperatury na jakość koksu produkowanego z mieszaniny węgla gazowego spiekającego się i półkoksu w miarę zwiększania się procentowej zawartości tego ostatniego. Użyto w tym przypadku węgla o liczbie spiekania: 41,2.

Okazuje się, że wyższa temperatura pozwala na większy dodatek procentowy półkoksu, przy czym uzyskuje się koks na ogół o lepszej ścieralności, ale też i o mniejszej twardości. Również, jak stwierdzono, ilość koksu grubego ponad 80 mm jest stosunkowo znacznie niższa z pieców, prowadzonych t. zw. gorącym biegiem.

Koksownia Walenty wyprodukowała ogółem 82000 ton koksu specjalnego, który znalazł zbyt w hutnictwie, a przede wszystkim w jednym z największych zakładów hutniczych, w Hucie Pokój.

Dzięki uprzejmości Dyrekcji Huty Pokój zostały wykonane z powyższym koksem doświadczenia na wielkich piecach w wyniku których Dyrekcja i Kierownictwo wielkich pieców Huty Pokój wydały niżej zamieszczoną opinię co do przydatności koksu specjalnego do celów hutniczych:

„Koks z koksowni Walenty wyprodukowany z dodatkiem półkoksu był stosowany na wielkich piecach huty „Pokój" w Nowym Bytomiu najpierw w czerwcu 1936 r., przy czym próbny okres wynosił tr. y doby, a następnie większa próba prowadzona była przez 8 dni we wrześniu i październiku 1936 r. Próby te miały charakter podstawowych doświadczeń w skali przemysłowej, mających za zadanie ustalić stopień przydatności tego rodzaju koksu do wytopu surówki. Odpowiednie dane liczbowe i obserwacje poczynione podczas doświadczeń wykazały, że koks powyższy całkowicie nadaje się do celów wielkopiecowych i w porównaniu do koksu wyprodukowanego z tegoż węgla, lecz bez dodatku półkoksu daje możliwości obniżenia jego rozchodu na tonę surówki, oraz gwarantuje bardziej parwidłowy bieg pieca. W szczególności podczas prób stwierdzono, że przy użyciu koksu wyprodukowanego z dodatkiem półkoksu, rozchód koksu na jedną tonę surówki obniżył się przeciętnie od 30—50 kg na tonę surówki. Zjawisko to obserwowano przy produkcji surówki martenowskiej, jak też surówki martenowskiej i fosforowej.

Podczas prób prowadzenia wielkiego pieca wyłącznie na specjalnym koksie *Walenty*, rozchód koksu przy zawartości Fe w rudach i topnikach 40% wynosił 875,8 kg/t surówki martenowskiej, przy zawartości zaś Fe 37%, rozchód koksu na 1 t surówki martenowskiej wynosił 891,6 kg. Przy dodatku specjalnego koksu *Walenty* do namiaru wielkopiecowego zaobserwowano, że wpływ jego na bieg wielkiego pieca jest niewątpliwie dodatni, w szczególności koks ten dawał wyniki pozytywne w tych przypadkach jego zastosowania, kiedy wielki piec, prowadzony na koksie gorszej jakości, ulegał zawieszaniu. Należy to przypisać przede wszystkim równomierności gatunku i odpowiednio większej wytrzymałości koksu: twardość do 50%, ścieralność około 9%;, (próby wykonywano w bębnie o wymiarach 1000/500 mm, 100 obr/4 min.). Od czasu wykonania powyższych prób stosowano specjalny koks *Walenty* jako dodatek do koksu zwykłego na wielkich piecach w hucie Pokój i przy każdym wsadzie czy na surówkę martenowską czy też odlewniczą lub martenowską fosforową, kierownictwo wielkich pieców uzyskiwało dodatnie wyniki. Ogólne zużycie koksu specjalnego za okrse od 1/XI 36 do 1/VII 38 wyniosło przeszło 82000 ton. Należy poza tym zaznaczyć, że z uwagi na ubogi w Fe wsad (35—40%) i dosyć kwaśną szlakę, skutki większej wytrzymałości koksu specjalnego podczas prób nie mogły się uwydatnić w tym stopniu, jak to niewątpliwie winno nastąpić przy prowa-




Rycina 6.

dzeniu wielkiego pieca na wsadzie o dużej zawartości Fe. Wtedy bowiem można spodziewać się zarówno znaczniejszego powiększenia produkcji wielkiego pieca, jak też wydatniejszego zmniejszenia rozchodu koksu na tonę surówki".

[11]) Temperatura komory wynosiła 1010°.

Uwagi ogólne.

Zagadnienie poprawy jakości koksu produkowanego z węgli gazowych spiekających się, względnie gazowo-płomiennych spiekających się z dodatkiem półkoksu jest istotne i ważne dla Zagłębi Węglowych, które z tego rodzaju materiału zmuszone są produkować koks dla celów hutnictwa, a które nie posiadają naturalnego środka odchudzającego, jakim jest węgiel o zawartości lotnych części w granicach od 14% do 18%.

Z końcowych uwag fachowców wielkopiecowych wynika, że można produkować dobry materiał hutniczy z węgla, który koksowany w stanie czystym bez domieszek daje koks nieprzydatny do tego celu. Poza zwiększoną wytrzymałością mechaniczną oraz gęstością koksu specjalnego, należy wziąć pod uwagę również pewne jego cechy strukturalne, uwidaczniające się zwiększoną przepuszczalnością koksu dla gazów. Zespół powyższych cech dodatnich sprawia, że koks tego rodzaju pozwala na prawidłowy bieg wielkiego pieca o dość znacznej zdolności przeróbczej, (około 300 t/24 h) dając przy tym korzystne warunki zużycia koksu na tonę wyprodukowanej surówki.

Jak wykazano, dalszym dodatnim efektem koksowania mieszaniny węgla z półkoksem jest wysoka wydajność grubszych sortymentów w ogólnym ładunku komory koksowniczej.

Należy podkreślić, że, używając jako surowca koksowniczego węgli z niektórych pokładów G. Śląskich, można otrzymać koks o wysokiej wytrzymałości mechanicznej dochodzącej nawet do 80% pozostałości po próbie bębnowej. Oczywiście produkcja koksu specjalnego wymaga dodatkowych kosztów, związanych z koniecznością inwestowania pewnych kapitałów na budowę urządzeń do półkoksowania oraz kosztów produkcji półkoksu. Równocześnie w związku z dodatkiem pewnego procentu materiału już odgazowanego należy się liczyć ze zmniejszeniem się w odpowiednim stosunku procentowym wydajności smoły i benzolu, otrzymywanych normalnie z czystego węgla koksującego. Wydajność amoniaku pozostaje bez zmian, nie wiele zmienia się również ilość wyprodukowanego gazu w sumie w procesie półkoksowania i koksowania. Z drugiej strony jako pewną rekompensatę otrzymuje się zwiększoną wydajność koksu, oraz prasmołę z węgla półkoksowanego i niewielką ilość węglowodorów lekkich zawartych w gazie. Należy zresztą zaznaczyć, że mimo przestawienia około połowy produkcji na koks specjalny w ciągu rocznej produkcji nie zaobserwowano istotnych zmian w ogólnej wydajności wyprodukowanego benzolu, co tłumaczy się prawdopodobnie zmianami, jakie zachodzą w warunkach koksowania przy użyciu tego rodzaju mieszaniny koksowniczej, a dotyczą szybkości przechodzenia fali cieplnej, oraz drogi gazu w koksowanym ładunku mieszanki koksowniczej.

W podanych warunkach kalkulacja kosztów produkcji koksu specjalnego przedstawia się na ogół korzystnie w związku z użyciem do produkcji półkoksu, utlenionego miału węglowego zalegającego zwały. Półkoks otrzymany z tego rodzaju materiału działa skutecznie, dodany nawet w małej ilości od 6,5% począwszy.

Nieodzownym warunkiem rentowności procesu jest zbudowanie możliwie prostej i nie kosztownej instalacji do produkcji półkoksu z odpowiedniego miału.

Oczywiście kalkulacja kosztów produkcji półkoksu dla celów poprawy koksu będzie zupełnie odrębna od kalkulacji kosztów fabryki półkoksu pomyślanej jako odrębna jednostka gospodarcza. W tym pierwszym przypadku mamy do czynienia z niewielkim oddziałem zespolonym całkowicie z dużym zakładem koksowniczym, a korzystającym z szeregu urządzeń tego zakładu. Całkowity zbyt koksu wyprodukowanego z mało wartościowego miału jest zapewniony po cenie węgla koksowniczego, pomniejszonej o procentowy uzysk za produkty uboczne, zawarte w odpowiadającej masie węgla. W drugim przypadku o rentowności stanowić będą ceny rynkowe i możliwość zbytu twardego półkoksu w kawałkach, produkowanego tylko z najlepszego węgla koksowniczego, oraz od ilości i jakości w pierwszym rzędzie prasmoły, w drugim węglowodorów lekkich.

Zagadnienie możliwości zużytkowania prasmoły stanowi całkiem odrębny dział, który potraktujemy w odrębnej publikacji w związku z prowadzonymi na ten temat badaniami.

Tutaj chcielibyśmy tylko zaznaczyć, że w przypadku, gdyby problem poprawy koksu za pomocą dodatku półkoksu rozwinął się na szerszą skalę w kilku koksowniach i objął chociażby połowę obecnej produkcji koksu, wówczas przyjmując za podstawę ubiegły rok 1937, mielibyśmy w odniesieniu do 1 400 000 węgla koksowniczego produkcję 140 000 półkoksu uwzględniając dodatek w stosunku 10%-wym. Licząc tylko na 4% wydajności smoły otrzymalibyśmy około 6 220 ton smoły, która jest pierwszorzędnym surowcem dla otrzymania benzyn na drodze katalitycznego uwodornienia.

Zestawienie wyników.

Przedstawiono wyniki rocznej produkcji w skali technicznej koksu specjalnego, otrzymywanego z mieszanki węgla gazowo-spiekającego się z dodatkiem półkoksu.

Półkoks otrzymywano w instalacjach typu bębna obrotowego z opalaniem obiegowym gazów, używając jako surowca do wyrobu półkoksu miału węglowego gazowopłomiennego, który uległ uprzednio długotrwałemu wietrzeniu na zwałach.

Koks specjalny wyprodukowany w ilości około 82 000 ton zużyty został jako koks wielkopiecowy wykazując dobrą wytrzymałość mechaniczną i całkowitą przydatność dla wielkiego pieca.

Niezależnie od powyższego przeprowadzono badania nad:

a) wpływem dodatku półkoksu na wytrzymałość mechaniczną koksu, otrzymywanego z węgla o postępującej liczbie spiekania stwierdzając, że wpływ ten jest tym korzystniejszy im liczba spiekania danego węgla jest wyższa. W ten sposób z pewnych gatunków węgla górnośląskiego można było uzyskać koks o twardości ponad 75% pozostałości $>$ 40 mm po próbie bębnowej.

b) wpływem ilości dodawanego półkoksu w zależności od liczby spiekania węgla stwierdzając, że dla danego węgla tylko pewien określony dodatek półkoksu działa korzystnie w kierunku powiększenia wytrzymałości mechanicznej koksu. Dalsze zwiększenie ilości półkoksu zwiększa ścieralność produkowanego koksu. Dodatek półkoksu może być tym wyższy, im wyższa jest liczba spiekania węgla.

c) zależnością wytrzymałości mechanicznej tego rodzaju koksu od temperatury komór, przy czym okazało się na ogół, że przy tej samej szerokości komór korzystniejsza jest praca w komorach o niższej temperaturze. W wyższej temperaturze otrzymuje się wprawdzie nieco lepszą ścieralność, tym niemniej dla uzyskania tej samej twardości dodatek półkoksu musi być znacznie wyższy.

d) podano warunki, jakim musi odpowiadać półkoks, aby działał korzystnie na poprawę jakości koksu. Warunki te dotyczą własności półkoksu, takich jak zawartość lotnych części, wilgoci, oraz stopnia rozdrobnienia.

e) podano wyniki uzyskane z obserwacji biegu wielkiego pieca prowadzonego na koksie specjalnym stwierdzając, że w naszych warunkach taki koks nadaje się całkowicie dla celów hutniczych.

---

Pozwalam sobie wyrazić gorące podziękowanie J. W. P. Nacz. Dyrektorowi Rudzkiego Gw. Węglowego inż. B. Pietrzykowskiemu za łaskawe umożliwienie mi wykonania i ogłoszenia w druku niniejszej pracy; równocześnie składam gorące podziękowanie Dyrekcji Huty Pokój w osobach J. W. Panów Głównego Dyrektora inż. B. Absalona i Dyr. inż. St. Borkowskiego, oraz Kierownictwu Wielkich Pieców H. P. w osobie p. A. Jochemczyka za życzliwe ustosunkowanie się i umożliwienie przeprowadzenia doświadczeń na terenie wielkich pieców H. P. oraz za wyrażenie swych cennych uwag.

Wyrażam również niniejszym serdeczne podziękowanie p. inż. St. Przybyłowiczowi za cenną pomoc i współpracę.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es werden die Ergebnisse vorgetragen, welche bei einer einjährigen industriellen Produktion eines, aus einer Mischung einer backenden Gaskohle mit Halbkoks erbrannten Spezialkokses erhalten wurden.

Der Halbkoks wurde in einem drehtrommelartigen Ofen dargestellt, der von den Flammengasen spiralförmig umspüllt war. Zu seiner Darstellung diente Kohlenstaub aus einer Gasflammkohle, die einen langdauernden Verwitterungsprozess auf der Halde durchgemacht hatte.

Der Spezialkoks, wovon im allgemeinen annährend 82000 Tonnen erbrannt wurden, diente als Hochofenkoks wobei er eine gute mechanische Widerstandsfähigkeit und Eignung für den Hochofenbetrieb erwies.

Unabhängig davon wurden Versuche durchgeführt:

a) über den Einfluss des Zusatzes von Halbkoks auf die mechanische Widerstandsfähigkeit des Halbkoks bei seiner Darstellung aus einer Reihe von Kohlen mit wachsender Backungszahl. Es wurde festgestellt, dass dieser Einfluss sich um so günstiger auswirkt, je höher die Backungszahl der betreffenden Kohle liegt. Auf diese Weise gelang es aus gewissen oberschlesischen Kohlensorten einen Koks von solcher Härte zu erhalten, dass die Trommelprobe 75% Rückstand über 40 mm ergab.

b) Des weiteren wurde der Einfluss der zugegebenen Menge Halbkoks je nach der Backungszahl der Kohle überprüft und festgestellt, dass für eine gegebene Kohlensorte nur ein bestimmter Prozentsatz des zugegebenen Halbkokses einen Einfluss auf die mechanische Widerstandsfähigkeit des Endkokses ausübt. Darüber hinausgehende Zusatzmengen des Halbkokses verursachen einen Abfall der Zerreibfestigkeit des Endkokses. Der zuzugebende Prozentsatz des Halbkokses kann um so höher bemessen werden, je höher die Backungszahl der betreffenden Kohlensorte liegt.

c) Untersucht wurde auch die Abhängigkeit der mechanischen Widerstandsfähigkeit eines derartigen Endkokses von der Temperatur der Koksofenkammern, wobei im allgemeinen es sich zeigte, dass bei gleicher Kammerbreite das Arbeiten in Kammern von niedrigerer Temperatur vorteilhafter ist. Bei höheren Temperatur erhält man zwar eine etwas bessere Zerreibfestigkeit, aber der Zusatz an Halbkoks muss weit grösser sein, will man die gleiche Härte erreichen.

d) Es werden die Bedingungen angegeben, denen ein Halbkoks entsprechen muss, der auf die Verbesserung der Eigenschaften des Endkokses von günstigen Einfluss sein soll. Diese Bedingungen beziehen sich auf Eigenschaften des Halbkokses wie: Gehalt am flüchtigen Bestandteilen, Feuchtigkeitsgehalt und Feinheit.

e) Es werden die Resultate der Beobachtung des Ganges des Hochofens, der mit diesem Spezialkoks betrieben wurde, angegeben, wobei festgestellt wird, dass in den Verhältnissen des polnischen Industriebezirkes ein derartiger Koks sich vollkommen für alle Hochöfen eignet.

---

# Ustalenie jakościowej metody wykrywania małych ilości antymonu w cynfolii, przez ulepszenie metody Rössinga i Clarkego.

Une méthode qualitative de déceler l'antimoine en petites quantités dans les feuilles d'étain. (Méthode Rössing — Clarke perfectionnée).

Inż. Władysław STEFANOWSKI i mgr. Jadwiga WIŚNIEWSKA

Nadeszło 2 czerwca 1938

Cynfolia jest otrzymywana z bardzo czystej handlowej cyny, pozatem do celów specjalnych stosowana jest cynfolia otrzymywana ze stopu o kompozycji 50% cyny + 50% ołowiu.

Do wyrobu amunicji poza wymaganiami tyczącymi się wymiarów i wyglądu zewnętrznego stawiane są warunki co do czystości cynfolii.

Mianowicie dopuszczalne są jedynie ślady miedzi i domieszki antymonu w ilościach od 0,3% do 0,5% maks.

W praktyce laboratoryjnej przy oznaczaniu antymonu w stopach, posługiwano się dotychczas następującymi metodami:

Obecność antymonu w stopie wykrywano zapomocą metody, którą podali Rössing i Clarke[1]).

Po jakościowym stwierdzeniu obecności antymonu ilościowo oznaczano metodą miareczkową Györy[2]) i stosowaną w ilościowym oznaczaniu antymonu według norm na ołów utwardzony[3]).

W metodach Rössinga i Clarkego napotykano na niejasności, które powodowały, że metoda częstokroć zawodziła, zwłaszcza przy wykrywaniu małych ilości antymonu.

Po wprowadzeniu poprawek metoda stała się przy ścisłym przestrzeganiu podanych wskazówek szybka i niezawodna nawet dla minimalnej zawartości antymonu.

Do metody wprowadzono następujące poprawki:

1. W metodzie Rössinga jest podane: „stop rozpuszczać w możliwie małej ilości wody królewskiej z dodatkiem chloranu potasu". Rozpuszczanie stopu trwa jednak przy tym sposobie bardzo długo, wypadają kryształki chlorku ołowiu i powodują nierównomierne wrzenie cieczy i wypryskiwanie.

Wobec tego zastosowano do rozpuszczania stopów mieszaninę jednej części kwasu azotowego dymiącego (c. wł. 1,5) oraz pięciu części kwasu solnego stężonego (c. wł. 1,19). Wtedy stop rozpuszcza się szybko, i dodatek chloranu potasu jest zbyteczny.

2. Przy dodawaniu wody utlenionej, w celu zamiany trójsiarczku w siarczan cynowy podane jest w metodzie Clarkego, aby wody utlenionej używać dwa razy więcej niż potrzeba do odbarwienia, a następnie ogrzewać kilka minut do wrzenia. Nadmiar wody utlenionej, która nie zdążyła się rozłożyć wskutek krótkotrwałego ogrzewania powodował komplikacje w biegu analizy. Sprawdziliśmy, że wystarczy dodać tyle wody utlenionej, ile potrzeba do całkowitego odbarwienia cieczy, najwyżej kilka cm³ nadmiaru i ogrzewać tak długo, aż rozłoży się nadmiar wody utlenionej i przestaną się wywiązywać banieczki gazu.

3. W metodzie Clarkego jest również podane, że do roztworu z którego ma się antymon strącać siarkowodorem należy dodać na każde 0,1 g metali 5 g kwasu szczawiowego.

Okazało się, że dodawanie 2 g kwasu szczawiowego na 0,1 g metalu nie powoduje krystalizacji kwasu szczawiowego, a jest zupełnie wystarczające, aby nie dopuścić do strącenia cyny z roztworu.

4. Poza tym, posługując się metodą Rössinga i Clarkego dodawano dotąd w sumie 6 do 8 g kwasu winowego i 11 g stałego wodorotlenku sodu na 0,3 g metali. Nadmiar ługu i kwasu winowego powodował wytrącanie się osadu i wpływał ujemnie na bieg analizy.

Po wprowadzeniu poprawek metoda jakościowa wykrywania antymonu w stopach jest następująca:

Około 2 g stopu rozpuszcza się w 100 cm³ mieszaniny jednej części kwasu azotowego (c. wł. 1,5) i pięciu części kwasu solnego (c. wł. 1,19). O ile stop składa się z ołowiu z niewielkimi domieszkami innych metali, najlepiej rozpuszczać go w kwasie azotowym rozcieńczonym 2 : 1.

Ogrzewa się w erlenmajerce do całkowitego rozpuszczenia stopu i odparowuje do połowy pierwotnej objętości. W razie wydzielania się osadu dodaje się parę cm³ kwasu solnego stężonego uważając, aby było tylko tyle kwasów ile potrzeba do całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie dodaje się 3 g kwasu winowego w roztworze 30 cm³ wody i rozcieńcza roztwór dodając 100 cm³ wody, po czym zobojętnia się roztworem

---

[1]) Treadwell, *Chemia Analityczna*, str. 189 i 186 r. 1908.
[2]) Lunge—Berl
[3]) P. N. W. chem. 53.

ługu sodowego, dodaje 5 g stałego wodorotlenku sodu i 20 cm³ nasyconego roztworu siarczku sodowego. Roztwór siarczku sodowego przygotowuje się nasycając siarkowodorem na zimno roztwór NaOH (30%) w erlenmajerce, zamkniętej korkiem z dwiema rurkami w ciągu 1 do 2 godzin.

Roztwór wraz z osadem siarczków ogrzewa się na łaźni wodnej przez trzy kwadranse, często wstrząsając.

Po ostygnięciu i opadnięciu osadu, sączy się i przemywa gorącą wodą, zaprawioną siarczkiem sodu. Przesącz przelewa się do kolby miarowej na 500 cm³ i dopełnia wodą do kreski. Z tego roztworu bierze się 100 cm³ do erlenmajerki ½ litrowej, dodaje wody utlenionej (30%) aż roztwór całkowicie się odbarwi i jeszcze 5—10 cm³ nadmiaru $H_2O_2$, po czym gotuje się do chwili aż przestaną się wywiązywać banieczki gazu. Wtedy dodaje się gorącego roztworu kwasu szczawiowego (8 g kwasu szczawiowego w 30 cm³ wody) i podgrzewa do wrzenia około 10 minut.

Do wrzącego roztworu wprowadza się strumień siarkowodoru. Po 20 minutach rozcieńcza się 100 cm³ wrzącej wody i przepuszcza siarkowodór jeszcze w ciągu 45 minut. Strącanie się pomarańczowego osadu dowodzi obecności antymonu. W celu potwierdzenia wyników, osad przesączony i przemyty rozpuszczamy w kwasie solnym 1 : 1 i reakcjami sprawdzamy tożsamość antymonu.

Powyższą metodą można wykryć zupełnie dobrze jeszcze 0,0005 g Sb w 100 cm³ roztworu, co odpowiada 0,125% Sb i jest zupełnie wystarczające przy jakościowej analizie cynfolii.


## ZUSAMMENFASSUNG.

Beitrag zur Verbesserung der Bestimmung kleiner Mengen von Antimon in Staniol nach Rössing und Clarke.

Es werden Verbesserungen der beiden erwähnten Methoden angegeben wodurch die Bestimmung schnell und zuverlässig verläuft.

In der Methode nach Rössing wird vorgeschlagen stat in Königswasser mit Zugabe von Kaliumchlorat die Auflösung in einem Gemisch von 1 Teil rauchender Salpetersäure und 5 Teilen konzertrierter Salzsäure vorzunehmen.

Bei der Methode nach Clarke wurde festgestellt, dass der doppelte Überschuss an $H_2O_2$ unnötig ist und man mit einem geringen (einige cm³) oder auch gar keinem Überschuss auskommt, was den weiteren Verlauf der Analyse erleicht. Clarke schreibt von den Schwefelwasserstoff Niederschlag unter Zugabe eines 50-fachen Überschusses an Oxalsäure vornehmen; es stellt sich herauss dass ein 20-facher Überschuss auch ausreicht dagegen keine Kristallausscheidung der organischen Säure verursacht.

Die von Rössing und Clarke vorgeschriebenen grossen Überschüsse an Weinsäure (20-fach) und festen NaOH (33-fach) werden auf eintragbares Mass zurückgeführt.

Nach diesen Verbesserungen lässt die Methode einen sicheren Nachweis von 0,0005 g Sb in 100 cm³ Lösung, also etwa 0,125% Sb.


# Przyczynek do azeotropowej metody oznaczania zawartości wody w cieczach

Contribution à la méthode azeotropique de l'eau dans les liquides


S. BĄKOWSKI i E. TRESZCZANOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy—Oddział Spirytusowy



KOMUNIKAT 98

Nadeszło 2 czerwca 1938


Opisana przez nas w jednym z poprzednich artykułów[1]) metoda oznaczania zawartości wody w mieszaninach z innymi cieczami, polega na oddestylowaniu wody z chlorkiem metylenu, jako środkiem azeotropującym i następnie bezpośrednim zmierzeniu jej objętości. Wykorzystano w danym wypadku tę okoliczność, że chlorek metylenu tworzy mieszaninę azeotropową z wodą, nie tworzy zaś zespołów azeotropowych z wyższymi alkoholami i etanolem. Dzięki temu metoda nadaje się do oznaczania wody w fuzlach, które są mieszaniną wyższych alkoholi, w spirytusie, w mieszankach spirytusowo-benzolowo-benzynowych, a więc w tych wypadkach, gdy dotychczasowe metody azeotropowe nie dawały się zastosować.

Często zachodzi potrzeba badania składu mieszanin octanu etylu z alkoholem i wodą, z którymi ma się do czynienia np. przy estryfikacji alkoholu etylowego za pomocą kwasu octowego.

Zwykle postępuje się w ten sposób, że oznacza się ester przez zmydlenie, oblicza ilość alkoholu, powstającego ze zmydlenia, destyluje mieszaninę badaną z nadmiarem

1) S. Bąkowski i E. Treszczanowicz. Przemysł Chem. 21, 201—208 (1937).

stężonego ługu sodowego tak, aby zmydlić cały octan etylu i odpędzić alkohol; w destylacie oznacza się alkoholometrycznie ilość etanolu, wodę zaś oblicza z różnicy wagi mieszaniny i wagi estru wraz z alkoholem. Metoda ta jest dość kłopotliwa i niedokładna, zwłaszcza, gdy chodzi o oznaczenie ilości wody.

W wypadku, gdy mieszanina badana zawiera oprócz alkoholu i estru jeszcze lotny składnik, np. aceton, wyżej opisana metoda wogóle nie daje wyników, gdyż na podstawie ciężaru właściwego destylatu nie można określić zawartości w nim alkoholu.

Z tych względów wypróbowano metodę azeotropową z chlorkiem metylenu do badania tego rodzaju mieszanin.

Sporządzono 50 cm³ mieszanki, zawierającej 20 cm³ octanu etylu, 26,5 cm³ alkoholu i 3,5 cm³ wody. Jako środka azeotropującego dodano 100 cm³ chlorku metylenu. Oznaczenie wykonano w aparacie opisanym w poprzednim artykule[2]).

Destylację prowadzono z szybkością ok. 60—70 kropli na minutę. Przebieg doświadczenia przedstawiony jest w tablicy 1.

Tablica 1.

| Czas pomiaru godz. | Objętość wody odebranej cm³ |
|---|---|
| 0 | 0,0 |
| 1 | 0,8 |
| 2 | 1,8 |
| 3 | 2,9 |
| 4 | 3,3 |
| 5 | 3,45 |
| 6 | 3,65 |
| 7 | 3,65 |

Po 7 godzinach destylację zakończono. Znaleziono 3,65 cm³ wody, co po wprowadzeniu poprawki na rozpuszczalność chlorku metylenu w wodzie (ok. 1,4% obj.) wynosi 3,60 cm³. Ponieważ wprowadzono wody 3,5 cm³, błąd oznaczenia wynosi zaledwie 0,2%, licząc na całą ilość mieszaniny.

Z kolei zastosowano metodę azeotropową do oznaczania wody w mieszance, zawierającej wśród innych składników aceton.

50 cm³ mieszanki sporządzonej zawierało 20 cm³ octanu etylu, 10 cm³ acetonu, 16,5 cm³ alkoholu i 3,5 cm³ wody.

Szybkość destylacji wynosiła ok. 70 kropli na minutę.

Przebieg doświadczenia przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

| Czas pomiaru godz. | Objętość wody odebranej cm³ |
|---|---|
| 0 | 0,0 |
| 1 | 1,0 |
| 2 | 2,25 |
| 3 | 3,35 |
| 4 | 3,7 |
| 5 | 3,8 |
| 6 | 3,9 |
| 7 | 3,9 |

W trakcie destylacji nie zaobserwowano obniżenia, ani zwiększenia temperatury wrzenia heteroazeotropu.

Po 7 godzinach destylację zakończono. Znaleziono 3,9 cm³, co po wprowadzeniu poprawki na rozpuszczalność chlorku metylenu w wodzie wynosi 3,85 cm³ wody. Błąd oznaczenia w tym wypadku jest większy i wynosi 0,7%, licząc na całą ilość mieszaniny.

S t r e s z c z e n i e.

Metodę azeotropowego oznaczania zawartości wody w cieczach zastosowano do badania mieszanin octan etylu — alkohol — woda oraz mieszanin octan etylu — alkohol — aceton — woda.

Dokładność oznaczenia wynosiła w pierwszym wypadku 0,2%, w drugim 0,7%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Das Verfahren zur azeotropen Wasserbestimmung[3]) in Flüssigkeiten wurde zur Analyse von Mischungen: Alkohol — Wasser — Aethylacetat und Alkohol — Wasser — Aethylacetat — Aceton angewandt.

Die Genauigkeit der Bestimmung betrug im ersten Falle 0,2% im zweiten 0,7%.

# Postępy w chemii analitycznej.

## Analiza fotometryczna. Oznaczanie krzemu.

Les progrès de la chimie analytique. Analise photométrique. Dosage du silicium.

J. JACEWICZÓWNA.

Nadeszło 31 maja 1938.

Ostatnio coraz większe zastosowanie w laboratoriach chemicznych znajduje analiza fotometryczna. M toda ta[1]), oparta na prawach L a m b e r t - B e e r a, pozwala na szybkie oznaczanie najmniejszych nawet ilości Fe, Cu, Ti itp., przewyższając znacznie dokładnością dotychczas znane i stosowane metody analizy chemicznej.

[1]) Przem. Chem. 20, 127, 1936.
[2]) l. c. str. 206 ryc. 4.

[3]) S. B ą k o w s k i i E. T r e s z c z a n o w i c z, Przemysł Chem., 21, 204 (1937).

W porównaniu z klasycznymi metodami, analiza fotometryczna daje również znaczną oszczędność na czasie, ponieważ w większości wypadków odpada szereg operacyj chemicznych, jak sączenie, przemywanie, prażenie itp. Zmniejsza to w rezultacie ilość zużytych odczynników, jak również pozwala na wykonywanie oznaczeń z bardzo małych naważek.

W porównaniu zaś ze zwyczajnymi metodami kolorymetrycznymi analiza fotometryczna wykazuje niewątpliwe zalety; a więc zmniejsza błąd subjektywny, powstający przy rozróżnianiu rodzaju i intensywności zabarwienia, oraz nie wymaga przyrządzania, przechowywania i stałego kontrolowania roztworów wzorcowych.

W literaturze spotykamy cały szereg prac z dziedziny analizy fotometrycznej, w których podano metody oznaczania Si, Mo, Ti, Mn, Cr i V. Jak dotąd o krzemie ukazało się najwięcej publikacyj.

Możliwość fotometrycznego oznaczania krzemu wzbudziła niewątpliwie duże zainteresowanie.

Należy to tłumaczyć szerokim rozpowszechnieniem tego pierwiastka i, w związku z tym, licznymi oznaczeniami krzemu, jakie przeprowadza się niemal codziennie w każdym laboratorium, oraz dotychczasowym brakiem szybkiej, a równocześnie dokładnej metody oznaczenia krzemu.

H. Pinsl w swej pracy: *Szybka kolorymetryczna metoda oznaczania krzemu w żelazie i stali*[2]), pierwszy stosuje reakcję opartą na powstawaniu barwnego połączenia kwasu krzemowego z molibdenianem amonowym w słabokwaśnym roztworze do analizy żelaza i stali na drodze fotometrycznej. Do badań swych używał prostego kolorymetru Duboscqua (*Leitz*) oraz fotometru Pulfricha (*Zeiss*). Stosował przy tym filtry fioletowe (ponieważ w żółtym zabarwieniu roztworu one jedynie dawały bezbłędne wyniki): filtr SF Nr 1 do kolorymetru, oraz filtr S 43 do fotometru.

Autor na podstawie licznych doświadczeń podał następujące przepisy postępowania:

a) rozpuścić próbkę w kwasie azotowym o c. wł. 1,11 (1: 3,5);

b) Przy rozpuszczaniu dodać 3%-owej wody utlenionej, aby całkowicie utlenić siarkę, oraz równocześnie zapobiec tworzeniu się organicznych połączeń krzemu.

c) Na każde 0,1 g naważki dodać 30 cm$^3$ 4%-go roztworu $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ aby po dodaniu $CaCO_3$ (por.d.) uniknąć strącenia $Fe\text{-}(OH)_3$, który posiada własności wybitnie adsorbujące.

d) Oddzielić P i Fe przez wytrącenie węglan m wapnia (według Lawrenze-Smitha), ponieważ oba te pierwiastki dają barwne połączenia z molibdenianem i kwasem krzemowym.

e) Po dodaniu węglanu wapnia gotować dokładnie trzy minuty (dłuższe lub krótsze gotowanie daje w rezultacie błędne wyniki).

f) Molibdenian amonowy dodawać w temperaturze pokojowej.

g) Fotometrować po upływie 3 minut od chwili ukazania się zabarwienia (zabarwienie występuje wówczas najintensywniej i nie zmienia się w czasie ok. 10 minut).

Przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych autor używał roztworów chromianu potasowego i kwasu pikrynowego o odpowiednim stężeniu, stosując przy tym pomiar absolutny (względem wody), lub względny (względem jednego z tych roztworów). Okazało się przy tym, że w monochromatycznym świetle lampy rtęciowej lepiej nadaje się do tego celu chromian potasowy.

Dokładność oznaczenia, przy użyciu lampy rtęciowej, wynosiła $\pm 0{,}5$ stopnia przepuszczalności, oraz $\pm 1{,}0$ st. przepuszczalności w białym świetle lampy *Nitra*.

Czas trwania oznaczenia 12 — 17 minut.

P. Klinger i K. Koch w pracy *Przyczynki do szybkiego oznaczania krzemu w żelazie i stali niestopowej i stopowej*[3]) wprowadzają pewne modyfikacje do pracy H. Pinsla i przystosowują ją do oznaczania krzemu w stalach jedno i wielo-stopowych.

Zmieniony sposób postępowania przedstawia się następująco:

W 100 cm$^3$ kolbce miarowej ze szkła jenajskiego, rozpuścić 0,1 g próbki w 20 cm$^3$ $HNO_3$ (1,11), ostrożnie ogrzewając w ok. 90$^0$ (należy unikać wrzenia). Czas trwania rozpuszczania powinien wynosić 3 — 5 minut. Następnie dodać do roztworu na każde 3,3% zawartości żelaza w próbce 1 cm$^3$ 2%-go $Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$, po czym wytrącić fosfor i żelazo przez dodanie 5,2 g mieszaniny, składającej się z 5 g węglanu wapnia (według Lawrenze — Smith a), oraz 0,2 g węgla zwierzęcego (Merck, *carbo animalis siccus*). Roztwór wraz z osadem zagrzać szybko do wrzenia i gotować dokładnie 3 minuty. Dopełnić wrzącą wodą do kreski i dobrze wymieszać. Po krótkim odstaniu odsączyć i 50 cm$^3$ klarownego przesączu oziębić do temp. 20$^0$. Dodać 5 cm$^3$ 10%-ego molibdenianu amonowego, a następnie 1 cm$^3$ HCl (1:1). Po upływie trzech minut od chwili wystąpienia zabarwienia fotometrować. Procentową zawartość krzemu odczytać z krzywej wzorcowej, gdzie zawartość tę przedstawiono jako funkcję ekstynkcji.

Autorzy wprowadzili więc dwa zasadnicze ulepszenia, a mianowicie:

1) Ilość dodawanego roztworu fosforanu zmniejszyli do połowy, gdyż przy zastosowaniu ilości, podanej przez Pinsla, roztwór zabarwiał się od molibdenianu już przed zakwaszeniem;

2) celu wyeliminowania zabarwienia, właściwego roztworom o wysokiej zawartości węgla, zastosowali węgiel zwierzęcy. Liczne doświadczenia wykazały, że węgiel zwierzęcy nadawał się doskonale do tego celu, odbarwiał bowiem płyn, a nie adsorbował kwasu krzemowego.

Metodę tę można z powodzeniem stosować do stali, zawierających Mo, Ni, nieduże ilości Cr, oraz Al i Ti w zawartości do 0,2%. Większe ilości Al i Ti oraz zawartość $W \geqslant 1\%$, $Mn \geqslant 2\%$ oraz zbyt duża zawartość Cr powoduje niepewne wyniki. W obecności V otrzymywano za wysokie wyniki.

Badania przeprowadzono na polaryzacyjnym fotometrze, t. zw. *Polafocie*. Czas trwania oznaczenia 15 — 18 minut.

Metoda ta, mimo swych dużych możliwości, nie znalazła jednak szerszego zastosowania ze względu na uciążliwość samego wykonania oznaczenia, oraz na konieczność ścisłego przestrzegania podanych warunków (temperatura i czas rozpuszczania, dodawanie dokładnie obliczonych ilości fosforanu itd.).

Zostały więc podjęte prace w kierunku uproszczenia tej metody.

Już w parę miesięcy potem ukazał się artykuł H. Pinsla: *Szybka fotometryczna metoda oznaczania krzemu*

[2]) Arch. Eisenhüttenwes. 8, 97, 1934/35.

[3]) Technische Mitteilungen Krupp 3, 58, 1935.

*w metalach lekkich*[4]), w którym autor podaje prosty sposób oznaczania krzemu w glinie i magnezie.

Przebieg postępowania przy oznaczaniu krzemu w glinie przedstawia się następująco:

0,1 g próbki rozpuścić w 15% NaOH z dodatkiem wody utlenionej (w tyglu niklowym), ogrzewając na słabym płomieniu, po czym przelać roztwór do kolbki miarowej na 100 $cm^3$, zawierającej odpowiednią ilość kwasu solnego. Do gorącego roztworu dodać kilka kropel $KMnO_4$, którego nadmiar odmiareczkować kwasem szczawiowym. Po ostudzeniu i dopełnieniu do kreski dodać 5 $cm^3$ 20%-ego molibdenianu amonowego. Po upływie trzech minut fotometrować przy użyciu kiuwety o długości warstwy 50 mm (lub 20 i 10 mm przy większej zawartości krzemu) względem wody lub roztworu porównawczego (chromianu potasowego). Jako źródła światła użyć monochromatycznego światła lampy rtęciowej lub białego — lampy *Nitra*, przy specjalnym filtrze Hg 436.

Należy przy tym wprowadzić poprawkę na zawartość krzemu w odczynnikach; poprawka ta przy użyciu tych samych objętości roztworów, temperatury, czasów działania i szkła była prawie stała.

Przy oznaczaniu krzemu w magnezie należy rozpuścić próbkę w kwasie azotowym (1,11) i w dalszym ciągu postępować jak przy oznaczeniu krzemu w glinie.

Dokładność oznaczenia wynosiła $\pm 0{,}5\%$ przepuszczalności, co przy naważce 0,1 g odpowiadało 0,01% Si. (Brano średnią z czterech odczytań, które po wymianie kiuwet, znów powtarzano).

Z pośród zanieczyszczeń występujących w glinie, jak Fe, Zn, Cu, Mn, Mg i Ni, mogą być brane pod uwagę jedynie Fe, Cu i Ni. Okazało się jednak, że przy zawartości Fe do 1%-tu wpływ jego na oznaczenie krzemu był bardzo nieznaczny (ok. 0,01% Si w stosunku do próbki glinu, wolnej od Fe). Można również pominąć całkowicie wpływ żelaza, stosując przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych próbki glinu o średniej zawartości Fe ok. 0,3%. Nieznaczne ilości Cu i Ni nie szkodzą oznaczeniu. Wpływ większych ilości tych pierwiastków można usunąć bądź przez kompensację, bądź też przez odsączenie metalicznej pozostałości po rozpuszczeniu próbki w ługu.

Czas trwania oznaczenia 15 — 20 minut.

Uproszczone postępowanie w specjalnie dla żelaza (stali) zmodyfikowanej postaci, podaje również H. Pinsl w pracy: *Fotometryczne oznaczenie krzemu w obecności żelaza i metali towarzyszących żelazu*[5]).

Postępowanie to pozwala na bezpośrednie oznaczenie krzemu bez stosowania strącania węglano-fosforanowego. Mangan i siarka, towarzyszące zazwyczaj stalom, nie wywierają żadnego wpływu na oznaczenia. To samo dotyczy zawartych w śladach: Cu, Ti, Cr, Ni, itd. Przypadkowej ich reakcji z molibdenianem lub własnego zabarwienia nie bierze się wcale pod uwagę.

Również obecność fosforu nie ma wpływu na wynik oznaczenia krzemu. Przekonano się bowiem [6]) i [7]), że w pewnych warunkach, w obecności nadmiaru fosforanów w stosunku do molibdenianu, powstaje kompleks fosforanowo-molibdenowy bezbarwny. Najbardziej zaś szkodliwy czynnik — żelazo — zostaje usunięte przez przeprowadzenie go w bezbarwne kompleksowe połączenie z fluorkiem sodu, przy czym stopień odbarwienia uzależniony jest od ilości wolnego kwasu.

Na podstawie licznych doświadczeń autor opracował 2 sposoby postępowania: 1) kompensacyjny (względem roztworu badanego) oraz 2) bez kompensacji.

I. Sposób kompensacyjny. 0,1 g próbki rozpuścić w kolbce na 100 $cm^3$ w 15 $cm^3$ $3n\ HNO_3$ z dodatkiem 1 $cm^3$ 15%-ej wody utlenionej na łaźni w ok. $90^0$. Czas rozpuszczania powinien wynosić dokładnie 5 minut. Do gorącego roztworu dodawać kroplami $KMnO_4$ (6 g/l) aż do trwałego czerwonego zabarwienia, po czym dodać 2 cm $3n$ HCl.

Po ostudzeniu do $20^0$ i dopełnieniu do kreski, podzielić roztwór na dwie części. Do jednej części dodać 5 $cm^3$ 20% molibdenianu amonowego, po czym po upływie 6 minut 20 $cm^3$ 2%-ego fluorku sodowego.

Drugą część roztworu, która służy jako roztwór porównawczy, zadać taką samą ilością NaF i 5 $cm^3$ wody destylowanej. Oba roztwory względem siebie fotometrować najlepiej przy użyciu lampy rtęciowej i specjalnego Hg filtru. Dla znalezionego współczynnika ekstynkcji odczytać z krzywej zawartość krzemu.

Postępowanie to nadaje się do stali niestopowej i stopowej rozpuszczalnej w kwasach; nie nadaje się jednak do stali zawierającej Ti $>$ 0,6%.

Przy analizie stali o dużej zawartości Cr i W należy zastosować nieco zmienione postępowanie, a mianowicie:

0,25 g próbki rozpuścić w mieszaninie równych ilości $3n\ HNO_3$ i $3n$ HCl z dodatkiem wody utlenionej. Odsączyć od nierozpuszczonego osadu i po rozcieńczeniu do 100 $cm^3$ i podzieleniu na 2 części postępować, jak podano wyżej.

II. Bez kompensacji. 0,1 g próbki rozpuścić w 18 $cm^3$ 3 $n$ $HNO_3$ z dodatkiem 1 $cm^3$ 15%-ej wody utlenionej, dodać nadmanganianu i kwasu solnego, jak wyżej, po czym, po ostudzeniu do $20^0$ i dodaniu 20 $cm^3$ wody destylowanej, zadać 5 $cm^3$ 20% molibdenianu amonowego i odstawić na 6 — 10 minut. Następnie dodać 20 $cm^3$ fluorku sodowego i fotometrować względem wody.

Ten sposób postępowania daje dobre wyniki przy oznaczaniu krzemu w tych samych gatunkach stali.

Badania przeprowadził autor również na fotometrze Pulfricha używając lampy rtęciowej oraz specjalnego filtru Hg 436. Pole widzenia tego filtru jest znacznie jaśniejsze niż filtru S 43, tak, że przy użyciu filtru Hg 436 mogły być wygodnie mierzone nawet bardzo ciemne zabarwienia.

Wielkość kiuwet (długość warstwy) dostosowywano do intensywności zabarwienia.

W następnej z kolei pracy: *Równoczesne fotometryczne oznaczenie manganu, krzemu i chromu*[8]) Pinsl podaje sposób równoczesnego oznaczania tych pierwiastków przy zastosowaniu różnych filtrów: S 53 dla Mn, oraz Hg 436 dla Si i Cr.

Przeprowadzone przez autora badania na próbkach stali o zwykłej zawartości fosforu wykazały że:

a) Reakcja krzemo-molibdenowa może być wykonana w roztworze, w którym Mn uprzednio został przeprowadzo-

[4]) Metallkunde **27**, 107, 1935.
[5]) Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 223, 1935/36.
[6]) Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. **2**, 277, 1930.
[7]) A. Arnfeld: *Beiträge zur Kenntnis der Phosphormolybdate* Doktor-Dissertation, Berlin 1898.

[8]) Arch. Eisenhüttenwes. **10**, 139 1936/37.

ny w kwas nadmanganowy działaniem nadsiarczanu amonowego w obecności azotanu srebra.

b) Przy pomiarze kwasu nadmanganowego filtrem S 53 żółte zabarwienie reakcji krzemo-molibdenianowej zostaje prawie całkowicie zaabsorbowane.

c) Przy pomiarze krzemo-molibdenianowego zabarwienia filtrem Hg 436 zostaje jednocześnie zmierzone zabarwienie kwasu nadmanganowego. Współczynnik ekstynkcji w tym wypadku jest jednak 20 — 30 razy mniejszy od współczynnika mierzonego filtrem S 53.

Dla tego też przy oznaczaniu Si w obecności Mn, po sfotometrowaniu roztworu filtrem Hg 436 (względem wody), koryguje się wartości Si odpowiednio do zawartości Mn, co wymaga wyznaczenia krzywej korygującej.

Reakcja krzemo-molibdenianowa, w wymienionych dotąd pracach, była zawsze przeprowadzana w temperaturze pokojowej. Obecnie autor poleca wykonywać ją w temperaturze ok. 80 — 90$^0$, gdyż wówczas reakcja przebiega szybciej (już po upływie 1 minuty występuje najintensywniejsze zabarwienie). Tą drogą otrzymane wyniki są również dobre. Równocześnie zwiększona ilość dodawanego kwasu azotowego zapobiega tworzeniu się osadu kwasu molibdenowego lub molibdenianu żelaza.

Wprowadzając to zmienione postępowanie przy oznaczeniu krzemu w próbkach stali wolnej od chromu, autor otrzymał wyniki zupełnie zadowalające, przy zawartości Si do 1,5%-tu.

Dla stali, zawierającej Cr i Mn sposób postępowania przedstawia się następująco:

0,4 g naważki rozpuścić w 15 $cm^3$ 3 *n* $HNO_3$ na gorąco z dodatkiem 1 $cm^3$ $H_2O_2$ (15%) i 4 $cm^3$ nadsiarczanu amonowego (500 g/l). Roztwór ogrzewać do wydzielania się pęcherzyków gazu, odstawić na 2 min., oziębić i dodać jeszcze 15 $cm^3$ 3 *n* $HNO_3$, po czym, po dopełnieniu do kreski podzielić roztwór na dwie części: Jedną część po rozcieńczeniu do 100 $cm^3$ fotometrować na Mn i Cr (względem wody), używając kolejno filtrów S 53 i Hg 436, przy czym dla Cr należy wprowadzić poprawkę. Drugą część ograć ponownie, dodać na gorąco 10 $cm^3$ 10%-ego molibdenianu amonowego. Po czym, po ostudzeniu, dodać 20 $cm^3$ 2%-ego NaF i dopełnić wodą do kreski. Fotometrować na Mn i Si (względem wody), używając kolejno filtrów S 53 i Hg 436. W tej części roztworu równocześnie z Si zostaje zmierzone zabarwienie zawartego w próbce chromu, którego współczynnik ekstynkcji wraz z uwzględnioną poprawką jest już znany po sfotometrowaniu pierwszej części roztworu.

Ponieważ studzenie, dzielenie i ponowne ogrzewanie jest dosyć uciążliwe, można czynności te uprościć przez odważenie 2 próbek po 0,2 g.

Wreszcie autor proponuje wprowadzenie pewnych zmian do postępowania podanego w poprzedniej pracy: *Fotometryczne oznaczenie krzemu w obecności żelaza i metali towarzyszących żelazu*[5]), a mianowicie: a) 0,2 g próbki rozpuścić w 21 $cm^3$ 3 *n* $HNO_3$ i nie zobojętniać ługiem nadmiaru kwasu; b) reakcję z molibdenianem przeprowadzać na gorąco.

Postępowanie to po wykreśleniu nowych krzywych wzorcowych, przy analizie próbek stali wolnych od Cr, dało doskonałe wyniki, skracając równocześnie czas trwania oznaczenia.

Zawartość węgla od 0,02 — 1,1% nie wpływała szkodliwie na oznaczenie.

Przy analizie stali, rozpuszczalnych w kw. azotowym, zawierających Cr, otrzymuje się na krzem wyniki za wysokie, z powodu częściowego utlenienia chromu w czasie rozpuszczania próbki. W tym wypadku można wziąć podwójną naważkę (0,4 g), którą po rozpuszczeniu i utlenieniu Mn należy podzielić na 2 części; do jednej dodać na gorąco molibdenianu, do obu, po ostudzeniu, fluorku sodu i fotometrować oba roztwory względem siebie.

W końcu należy wspomnieć o pracy również H. Pinsla *Fotometryczna metoda analizy stopów glinowych*[9]), w której autor podaje znów sposób równoczesnego oznaczenia Si, Mn, Fe i Cu, wychodząc z jednej naważki.

Skrócony sposób postępowania przedstawia się następująco:

0,5g próbki rozpuścić w ługu i odsączyć od metalicznej pozostałości. Osad rozpuścić w 3*n* $HNO_3$ i oznaczyć w nim Cu, Fe, Mn. Przesącz, zawierający krzem, przelać do kolbki miarowej, zawierającej pewną ilość 6*n* $HNO_3$. Ponieważ przesącz prawie zawsze był mętny, od częściowo wydzielającego się kwasu krzemowego, dodawano kilka $cm^3$ 50%-go nadsiarczanu amonowego i ogrzewano do wrzenia, po czym roztwór stawał się klarowny. Następnie do gorącego roztworu należy dodać molibdenianu amonowego i po ostudzeniu fotometrować w sposób zwykły względem wody. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość krzemu, uwzględniając poprawkę na obecność krzemu w ślepej próbie (p. str. 242).

Stosowano filtr Hg 436 i lampę rtęciową. Odczyty wykonywano przy wymianie kiuwet.

Czas trwania pojedyńczego oznaczenia — 25 minut. Zupełnie zadowalające wyniki otrzymano przy oznaczaniu krzemu od 0,2 — 1,5%.

---

# Wiadomości bieżące

## Nouvelles du jour

† **Inż. Adam Podoski**, urodzony 15 września 1866, Członek Chemicznego Instytutu Badawczego były Naczelny Dyrektor Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie, Prezes Zarządu Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych, zmarł we Lwowie dnia 12 września 1938 r.

† **Nicola Parravano** zmarł nagle w Fuggi w nocy z 9 na 10 sierpnia. Jeszcze w maju prowadził energicznie obrady Międzynarodowego Kongresu w Rzymie. Urodził się 21 czerwca 1883 w Latium w Fontana Liri, doktoryzował w Rzymie 1904, habilitował w 1908, a do 1913 był asystentem przy uniwerstytecie w Rzymie. W latach 1909 do 1911 pełnił funkcję wicedyrektora pracowni materiałów wybuchowych; latem 1909 studiował u Nernsta w Berlinie.

Mianowany w 1913 profesorem chemii stosowanej w Padwie, objął jednak nowo utworzoną katedrę chemii

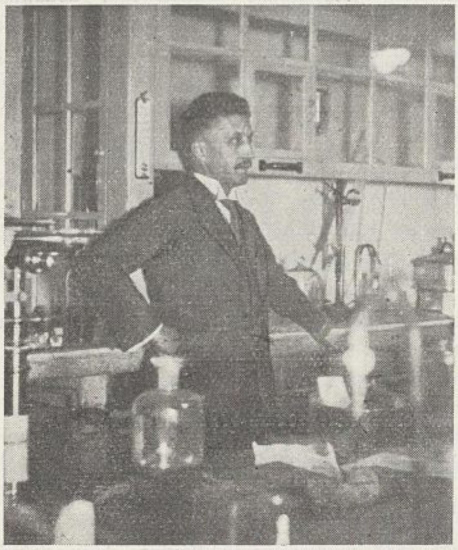
[9]) Aluminium **19**, 439, 1937.

fizycznej we Florencji, gdzie wykładał do 1919 aż do powołania na katedrę chemii ogólnej w Rzymie jako następca



swych mistrzów Stanisława Canizzaro i Paterno. Był członkiem Królewskiej Akademii Włoskiej oraz Papieskiej Akademii dei Lincei.

† **Profesor Konstanty Hrynakowski** zmarł 4 września 1938 roku w Poznaniu. Urodził się 21 maja 1878 w Smile na Kijowszczyźnie. Ukończywszy gimnazjum klasyczne w Kijowie zapisał się na wydział matematyczno-przyrodniczy tamtejszego unowerstytetu, który ukończył w roku 1902 z dyplomem kandydata nauk przyrodniczych. W latach 1904—1905 był asystentem prof. Konowałowa w politechnice



kijowskiej, w roku 1904—1905 nauczycielem fizyki, chemii i technologii w szkołach realnej i technicznej w Nowozybkowie. Dalsze studia odbywał w Politechnice Kijowskiej oraz uniwersytetach w Getyndze i Monachium. W roku 1912 objął wykłady i ćwiczenia z fizyki, optyki i fizokochemii na wydziale mechanicznym i Chemicznym Technologicznego Instytutu w Tomsku, gdzie był asystentem od roku 1906.

W roku 1914 wyjechał jako stypendysta wydziału za granicę do profesora Tammanna w Getyndze. Internowany w czasie wojny mógł jednak na zaproszenie prof. Grotha i Fajansa pracować w Monachijskiej Akademii.

W roku 1919—20 był asystentem przy wyższej królewskiej szkole technicznej w Sztokholmie, a w roku 1920 powołany został na katedrę chemii farmaceutycznej Uniwersytetu Poznańskiego. Na stanowisku tym prowadził wiele prac nad mechanizmem krystalizacji na podstawie kinetyki procesów molekularno—atomowych, nad teorią krystalizacji w oparciu na zjawisku przewodnictwa cieplnego, nad stanami przejściowymi ciekło—stałymi, a w dziedzinie biochemii szczególnie nad zagadnieniami farmakodynamiki. Wielkie zdolności organizatorskie oddał na usługi chemii przy organizacji Zjazdu Chemików w Poznaniu oraz szczególnie przy budowie Gmachu Chemii i Farmacji dla Uniwesytetu Poznańskiego.

**W 10-lecie śmierci profesora dra Jana Zawidzkiego** byłego prezesa Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego, odbyło się 14. września b. r. nabożeństwo żałobne w kościele Zbawiciela w Warszawie. Po nabożeństwie uczestnicy udali się na grób Zmarłego, gdzie złożono wieńce od Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego, od Akademii Umiejętności, Akademii Nauk Technicznych, Politechniki Warszawskiej i Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz od Chemicznego Instytutu Badawczego.

**Pierwszy Polski Kongres Techników.** W dniach 11—13 listopada 1938 r. odbędzie się w Warszawie Pierwszy Polski Kongres Techników, organizowany przez Naczelną Organizację Stowarzyszeń Techników R. P. (NOST).

Obrady Kongresu toczyć się będą pod wysokim protektoratem Pana Prezydenta Rzeczypospolitej prof. Ignacego Mościckiego i Pana Marszałka Polski Edwarda Śmigłego—Rydza.

Komitet Organizacyjny Kongresu wydał deklarację kongresową, omawiającą rolę techników i ich zadania w życiu gospodarczym Polski. Hasło Kongresu Techników jest następujące: *Przez zorganizowany świat techniczny do realizacji planu gospodarczego Polski.* Zadaniem Kongresu jest naświetlenie roli technika, jako gospodarczego realizatora we wszystkich przejawach jego działalności zawodowo—społecznej: technicy jako zorganizowane środowisko, członkowie najszerzej pojętego świata pracy, kierownicy i organizatorzy o szer zej świadomości gospodarczej oraz technicy jako ludzie o umysłowości pionierskiej.

Koszt udziału w Kongresie wynosi 7 zł. Koszt Księgi Kongresowej, zawierającej referaty wygłoszone na Kongresie, z uchwałami i sprawozdaniem 3 zł. (przy zamówieniu, nadesłanym równocześnie ze zgłoszeniem uczestnictwa w Kongresie) bez uczestnictwa w Kongresie 6 zł. O udziale w Kongresie należy zawiadomić ,,kartą zgłoszenia'' do dnia 1 listopada 1938 r. pod adresem: Komitet Organizacyjny I Polskiego Kongresu Techników, Warszawa—Śródmieście, ul. Wiejska 1, m. 40 tel. 8.09-81.

Uczestnicy Kongresu otrzymają zniżki kolejowe oraz tanie kwatery. Każdy zgłaszający swoje uczestnictwo w Kongresie otrzyma bezpłatnie Przewodnik Kongresowy, zawierający: a) skład Komitetu Honorowego Kongresu, b) informacje dla uczestników Kongresu, c) terminarz, d) program Kongresu z planem referatów, e) regulamin obrad, f) kupony.

Równocześnie z nadesłaniem zgłoszenia, blankietem P. K. O. Nr. 342, (Naczelna Organizacja Stowarzyszeń Techników R. P.—R-k Komitetu Organizacyjnego Pierwszego Polskiego Kongresu Techników), należy uiścić opłaty i wymienić je na odwrocie blankietu.

Ze względu na duży zjazd ludzi w czasie trwania Kongresu w związku z obchodem XX-lecia Niepodległości, Komitet Organizacyjny I Polskiego Kongresu Techników, prosi o jaknajszybsze zamawianie kwater. Termin zgłaszania zapotrzebowania na kwatery upływa z dniem 1 listopada br. i po tym terminie zgłoszenia na kwatery nie będą rozpatrywane. Rodzaje kwater: a) Kwatery prywatne od 3.50zł—7.-zł za dobę. b) Hotele od 6,50 — 10.- zł. za dobę. c) Kwatery zbiorowe od 3.50 — 5.- zł. za dobę.

**XVIII Kongres Chemii Przemysłowej** odbędzie się w Nancy w dniach 22 września do 2 października pod przewodnictwem Sir Roberta Monda. Komitetom organizacyjnym i naukowym prezydują: L. de Marcheville, A. Travers i Jean Gérard.

Kongres będzie pracował w sześciu grupach obejmujących razem 22 sekcje. Grupa I: *Fabryka i pracownia*, zawiera sekcje 1—3 zajmujące się chemią analityczną, aparaturą, doprowadzaniem energii, wodą, higieną, II. *Paliwa*; zawiera sekcje 4—6; paliwo stałe, gazownictwo, koks, paliwo ciekłe, asfalt, spalanie, zapłon, wybuch i materiały wybuchowe. III *Metalurgia i przemysł nieorganiczny*: sekcje 7—12. Hutnictwo, odlewnictwo, żeliwo, stale, miedź, stopy lekkie, elektrometalurgia, stopy specjalne; przemysł nieorganiczny, elektrochemia, nawozy cementy i tp. ceramika, szkło. IV *Przemysł organiczny*. Sekcje 13—17. Produkty org. przemysłowe, farmaceutyczne i fotograficzne, jady bojowe, perfumy, barwniki, farbiarstwo, masy plastyczne, żywice, kauczuk, włókna naturalne i sztuczne, przemysł tłuszczowy. V.*Przemysł rolny i rolnictwo*. Sekcja 18—21. Barwniki i garbniki roślinne, garbarstwo, gorzelnictwo, winiarstwo, cukrownictwo, piwowarstwo, mleczarstwo, piekarstwo, konserwy, chemia gleb, nawozy, substancje owadobójcze. VI. *Organizacja gospodarcza*; sekcja 22.

Właściwe obrady Kongresu toczyć się będą od 22—28 września przyczym wygłoszą wykłady na plenum: A. Travers. *Chemia i życie współczesne*. C. Benedicks. *Kapilarność ziarn metalicznych i jej wpływ na ich wzrost*. Heyrovsky. *Zastosowanie polagrografii*. Chevenard. *Zastosowanie metod fizycznych do chemii metali*. Gilard. *Nowy przemysł szklarski*. A. Wintersztein. *Związki między substancjami wywołującymi raka a hormonami płciowymi*. Boileau. *Wzbogacanie rudy lotaryńskiej*. William Payman. *Górnicze materiały wybuchowe i mechanizm ich wybuchu*. G. Fauser. *Postępy w przemyśle nawozów*. Raymond Berr. *Stulecie katalizy: patenty Fr. Kuhlmanna z roku 1838*. J. P. Arendt. *Badania naukowe a przemysł*.

Dzień 25 września zarezerwowany będzie na wycieczki krajoznawcze. Natomiast 28, 29 i 30 września odbędą się się wycieczki do fabryk. Zjazd zakończy się bankietem pod przewodnictwem pana ministra Raymond Patenotre.

**Zjazd pod hasłem walki z korozją.** *Journées de la lutte contre la corrosion* odbędzie się w Paryżu w dniach 3—6 października, organizowany przez Société de Chimie Industrielle i Centre de Perfectionnement Technique, podzieli swe obrady na trzy grupy: I Badania i teoria. II Tworzywa odporne na korozję. III. Zastosowanie przemysłowe.

Ze zjazdem połączona będzie wystawa od 1—6 października.

Zgłoszenia na oba zjazdy: Société de Chimie Industrielle. 28 rue Saint-Dominique. Paris 7[e].

**IV-te Targi Północne** w Wilnie odbędą się w terminie od 17-go września do 2-go października 1938 r.

Program IV-tych Targów Północnych: A. Dział Przemysłowo—Handlowy (Przemysł metalowy, przemysł włókienniczy, przemysł garbarski, przemysł gumowy, przemysł budowlany, przemysł chemiczny, urządzenia gospodarstwa domowego, papeteria i artykuły biurowe, przemysł drzewny, optyka i narzędzia precyzyjne, środki komunikacyjne, artykuły spożywcze i towary kolonialne, sport, zabawy i galanteria różna, urządzenia i pomoce szkolne.)

B. Dział Rolniczy. C. Dział Rzemiosła i Drobnego Przemysłu. D. Dział Wystawowy.

**IV Zjazd Chemików Polskich w Wilnie.** IV Zjazd Chemików Polskich zorganizowany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne odbył się w dniach 29. VI—2. VII. 38 r. Na wybór Wilna, jako miejsca Zjazdu wpłynęło to, że w roku bieżącym przypada setna rocznica śmierci Jędrzeja Śniadeckiego, ojca chemii polskiej znakomitego fizjologa i wybitnego lekarza, długoletniego profesora Chemii Uniwerstytetu Wileńskiego. Działalność Śniadeckiego tak naukowa jak i społeczna promieniowała z tego miasta na całą Polskę i poza jej granice. Zjazd połączony był z obchodem ku czci Jędrzeja Śniadeckiego. Protektorat nad zjazdem objął Pan Prezydent Rzeczypospolitej Prof. Ignacy Mościcki. Celem zjazdu był syntetyczny przegląd ważniejszych zdobyczy na polu chemii i ich znaczenie na tle dorobku międzynarodowego w zakresie postępów chemii czystej i stosowanej w okresie ostatnich kilku lat.

Uroczysta inauguracja Zjazdu odbyła się w Gmachu Teatru Miejskiego na Pohulance, gdzie przedstawiciele władz wojewódzkich, municypalnych i naukowych powitali uczestników Zjazdu, życząc im pomyślnych wyników obrad. W bardzo szczerych i serdecznych słowach powitał Zjazd prof. Votoček, reprezentant Czeskiego Towarzystwa Chemicznego, który w swej zaimprowizowanej przemowie, wygłoszonej po polsku, podkreślił łączność między nauką polską i czeską następnie podniósł zasługi Jędrzeja Śniadeckiego i jego wpływ na rozwój nauki chemii w Czechach; dziś jeszcze chemicy czescy posługują się nomenklaturą wprowadzoną przez J. Śniadeckiego. Nawskroś oryginalny sposobem podejścia do tematu, jak również bardzo wnikliwy referat prof. T. Miłobędzkiego *Nowa chemia dawnych typów* zakończył część inauguracyjną Zjazdu. Tegoż dnia wieczorem uczestnicy Zjazdu z Panem Ministrem W. R. i O. P. Prof. Dr W. Świętosławskim na czele udali się do Ostrej Bramy na litanię, a następnie na cmentarz na Rossie, gdzie złożyli wieniec i oddali hołd pamięci Marszałka Józefa Piłsudskiego.

W drugim dniu Zjazdu odbyła się Akademia zorganizowana przez Senat i Rektora Uniwerstytetu Wileńskiego, oraz uroczyste posiedzenie urządzone przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i Polskie Towarzystwo Fizjologów dla uczczenia setnej rocznicy śmierci Jędrzeja Śniadeckiego. Działalność Jędrzeja Śniadeckiego na polu społecznym omówił Ks. prof. Wóycicki, rektor U. S. B., Prof. K. Sła-

wiński w niezmiernie interesującym wykładzie scharakteryzował całokształt działalności naukowej i literackiej wielkiego uczonego. O działalności Śniadeckiego jako lekarza i fizjologa dowiedzieliśmy się z gruntownie opracowanych prelekcji profesorów A. Januszkiewicza, W. Lampego i W. Mozołowskiego. W salach biblioteki uniwerstyteckiej zorganizowano wystawę wydawnictw, rękopisów i pamiątek po Śniadeckim.

Obrady Zjazdu odbywały się na odczytowych posiedzeniach plenarnych oraz w sekcjach.

Ze względu na dużą ilość zgłoszonych referatów, oraz daleko posuniętą ich specjalizację, utworzono cztery sekcje: sekcję 1) chemii nieorganicznej z podsekcją dydaktyczną; 2) chemii organicznej; 3) chemii fizycznej, 4) chemii przemysłowej przy czym sekcje chemii organicznej, fizycznej i przemysłowej dzieliły się każda na dwie grupy.

Odczyty wygłaszane na plenarnych posiedzeniach miały przeważnie charakter ogólny i dotyczyły zdobyczy chemików polskich w dziedzinach chemii czystej i przemysłu chemicznego.

Prof. dr Alicja Dorabialska omówiła wszechstronnie problemy i wyniki w dziedzinie chemii fizycznej na terenie międzynarodowym, ze szczególnym uwzględnieniem prac polskich uczonych w okresie lat ostatnich.

Po odczycie prof. dr A. Dorabialskiej zabrał głos minister prof. dr Wojciech Świętosławski, w wykładzie p. t. *Z badań nad zjawiskami krytycznymi*. Wykład połączony był z demonstracją przyrządu do badania zjawisk krytycznych opartego na nowych zasadach według pomysłu prelegenta. Nowość tematu, jak również piękna forma wykładu i przejrzystość pokazanych doświadczeń wzbudziła ogromne zainteresowanie i owacyjne przyjęcie prelegenta. Niezmiernie prosty przyrząd prof. Świętosławskiego, pozwala na daleko idące wniknięcie w dziedzinę dotychczas mało poznanych zjawisk krytycznych i daje możność na rozwinięcie nowego działu badań, podobnie jak to 10 lat temu miało miejsce z początkami ebuliometrii które doprowadziły do powstania obszernej dziedziny wiedzy, rozmiar której prof. W. Świętosławski przedstawił w specjalnie wydanym tomie ,,Ebuliometrii''.

Prof. dr. Jerzy Suszko w referacie *,,Dążenia i zdobycze chemii organicznej w okresie powojennym''* omówił kierunki badań i osiągnięcia nauki polskiej w dziedzinie chemii organicznej.

*Nowe poglądy na budowę związków nieorganicznych* zostały zreferowane przez prof. dr. Wiktora Jakóba.

Dyr. inż. Edmund Trepka w referacie *Postępy techniczne polskiego przemysłu chemicznego w ostatnim pięcioleciu* zobrazował rozwój poszczególnych gałęzi przemysłu chemicznego oraz dorobek w dziedzinie budowy aparatury i stwierdził, że nasza produkcja chemiczna postępuje wciąż naprzód i dziś już może w znacznej części zaspokoić zapotrzebowanie krajowe. Polski przemysł chemiczny nie imponuje może rozmiarami swych inwestycyj, ani cyframi produkcji, ale w swym całokształcie nie zdradza wybitnych luk i dobrze pełni swą służbę wobec społeczeństwa i państwa.

Inż. Eugeniusz Berger mówił *O ważniejszych materiałach zastępczych*, a między innymi o syntezie paliwa ciekłego, kauczuku, mas plastycznych i włókien ciętych. Olbrzymi rozwój zastosowania silników spalinowych, jaki obserwujemy w ostatnim dziesiątku lat oraz związany z tym stale popyt na paliwo ciekłe, przede wszystkim benzynę, z drugiej zaś strony ograniczone zasoby ropy naftowej z której otrzymywana jest benzyna, spowodowały rozwój prac nad wytwarzaniem benzyny syntetycznej. Istnieją główne dwie metody otrzymywania benzyn syntetycznych a to Bergiusa oraz Fischera i Tropscha. W Stanach Zjednoczonych opracowano metodę otrzymywania benzyn syntetycznych z gazów odpadkowych otrzymywanych przy destylacji rozkładowej ropy oraz z gazów ziemnych. Prace nad syntezą kauczuku rozpoczęły się dość dawno i jakkolwiek realne podstawy do syntezy kauczuku były uzyskane w ostatnich latach przed wojną światową to jednak techniczne urzeczywistnienie syntezy jest dziełem ostatnich czasów. Dzisiaj bądź to drogą zmiany warunków pracy oraz przez wprowadzenie składników dodatkowych można wytwarzać różne gatunki kauczuku syntetycznego. Od naturalnego, kauczuk syntetyczny różni się co do własności wykazując np. większą odporność na ścieranie oraz odporność na działanie olejów mineralnych i roślinnych. Otwiera to przed kauczukiem syntetycznym dziedziny zastosowania niedostępne dla naturalnego. Od 1908 r. chemia mas plastycznych została wzbogacona przez nowy dział—żywic sztucznych—kiedy to chemik belgijski Backeland otrzymał pierwszą techniczną żywicę sztuczną t. zw. bakelit. Wytwarzane są obecnie żywice sztuczne najrozmaitszych gatunków i o różnych własnościach. Do ciekawszych należą te żywice, z których otrzymywane jest t. zw. szkło organiczne nie tłukące się i dwa razy lżejsze od szkła zwykłego. Wyrób sztucznych włókien podjęty został w celu choćby częściowego uniezależnienia się od dowozu surowców włóknistych zagranicznych. Metody pracy w tej dziedzinie polegają na przetwarzeniu gotowego surowca naturalnego np. celulozy, kazeiny. Na omówieniu produkcji włókien ciętych i lanitalu zakończył inż. E. Berger swój referat.

Obrady w sekcjach podzielone były na 15-minutowe referaty z dyskusją, które dały obraz kierunków zainteresowań oraz ogromu prac badawczych na wyższych uczelniach, w przemyśle i instytucjach badawczych. We wszystkich czterech sekcjach wygłoszono razem 232 referaty.

W dziale chemii nieorganicznej wysłuchano 23 referatów. Z ciekawszych należy wymienić obszerne i wielostronne prace prof. T. Miłobędzkiego wraz ze współpracownikami nad związkami fosforowymi, prace prof. W. Jakóba nad związkami molibdenocyjankowymi, W. Trzebiatowskiego nad związkami toru, uranu i rutenu. Z dziedziny chemii analitycznej ciekawe były prace K. Boratyńskiego i E. Michalskiego.

W podsekcji dydaktycznej wygłoszono 10 referatów. Omówione zostały kwestie stanu nauczania chemii w szkołach, organizacji dokumentacji wiedzy oraz nowe metody demonstrowania doświadczeń szkolnych, jak na przykład prawa objętościowego Gay—Lussaca i oznaczenia ciężaru cząsteczkowego metodą Dumasa.

Wielce zasłużony na polu pedagogii prof. J. Harabaszewski w kilku referatach przedstawił w sposób bardzo wnikliwy potrzeby szkolnictwa i dydaktyki chemicznej w Polsce.

Prace sekcji chemii organicznej prowadzone były równolegle w dwóch grupach; wygłoszono 76 referatów, które naogół omawiały syntezy i własności pewnych poszczególnych związków organicznych znanych tylko specjalistom. Z referatów o treści ogólniejszej należy wymienić

referaty prof. L. Szperla, prof. Dziewońskiego i współpracowników, prof. Małachowskiego, prof. E. Suchardy i prof. W. Leśniańskiego.

W sekcji chemii fizycznej wygłoszono 73 referaty—obrady odbywały się jednocześnie w dwóch grupach. Więcej niż czwarta część zgłoszonych w tej sekcji referatów była przedstawiona przez prof. dr W. Świętosławskiego i jego uczniów. Zaznacza się tutaj rozległa skala badań prowadzonych przez prof. Świętosławskiego i jego współpracowników, jak kalorymetria, ebuliometria, dyfuzja, precyzyjne pomiary ciężaru cząsteczkowego, badania nad zjawiskami krytycznymi i inne. Pierwszym referatem z dziedziny chemii fizycznej była prelekcja prof. W. Świętosławskiego o ulepszonym i zmodyfikowanym przez niego aparacie V. Meyera. Któż z nas nie zna tego powszechnie stosowanego w laboratoriach przyrządu przy pomocy którego chemik oznacza ciężar cząsteczkowy a właściwie jego wielokrotność, oraz jego zasadniczej wady, jaką jest duży błąd oznaczenia wahający się najczęściej w granicach $\pm$ 5% a czasami przekraczający nawet i 10%. Otóż ten to przestarzały przyrząd zamienił prof. W. Świętosławski w nowoczesny dostosowany do bardzo dokładnych pomiarów aparat, mogący mieć zastosowanie nie tylko przy dokładnych oznaczeniach ciężaru cząsteczkowego, lecz i w wielu zupełnie nowych badaniach naukowych. Dzięki bowiem zastosowaniu labiryntu i termometru powietrznego uzyskał prof. W. Świętosławski zmniejszenie błędu pomiaru do $\pm$ 0,03%. Na tak ulepszonym aparacie wykonał inż. E. Ramotowski kilkaset pomiarów badając głównie odchylenia objętości molowych od wartości jakie wynikają z prawa addytywności dla azeotropów zarówno dodatnich jak i ujemnych.

Duże zainteresowanie wzbudziły badania prof. M. Hłaski nad przewodnictwem elektrolitycznym, prof. Kemuli nad mechanizmem fotochemicznej przemiany węglowodorów, prof. Zawadzkiego o procesach elementarnych i kinetyce w reakcjach złożonych.Rewelacyjne wyniki otrzymała prof. A. Dorabialska. Stwierdziła bowiem, że niektóre pierwiastki lekkie jak arsen, antymon, bizmut są źródłem samorzutnego promieniowania neutronowego natury powolnej. Badania przy pomocy aparatu Geigera dowiodły, że pierwiastki też posiadają zdolność wywoływania promieniotwórczości wzbudzonej miedzi, cynku glinu i kadmu. Za pomocą innych metod, jak fotograficznej i zmodyfikowanej Millikana, stwierdziła, że promieniotwórczość wzbudzona tych metali posiada przeważnie charakter pozitronowy.

Prace sekcji chemii przemysłowej prowadzone były w dwóch grupach. Wygłoszono tutaj 50 referatów. Poruszone zostały między innymi tematy eksploatacji krajowych złóż mineralnych, technologii drewna, mas plastycznych garbników syntetycznych, paliw zastępczych. Z tematów bardziej aktualnych należy podkreślić referat prof. K. Klinga o mieszankach spirytusowo—gazolowych, jako paliwie zastępczym, kilka prac prof. W. Świętosławskiego ze współpracownikami o zagadnieniach koksowniczych na tle ogólnych zagadnień naszej gospodarki węglowej i potrzeb hutnictwa.

Wiele referatów w sekcjach obejmowało wąski wycinek specjalności prelegenta i dlatego nie znalazło całkowitego zrozumienia wśród słuchaczów. Jednakże zjazd wileński dał ogólne pojęcie o stanie i rozwoju wiedzy chemicznej, oraz o kierunkach prac badawczych w związku z potrzebami i stanem obecnym naszego przemysłu chemicznego.

Należy wyrazić gorącą wdzięczność organizatorom zjazdu za serdeczną gościnność z jaką przyjęto wszystkich uczestników oraz za doskonałą organizację.

*A. Jarzyński.*

**Chemicy u J. Ś. Piusa XI.** Grupa członków Międzynarodowego Kongresu Chemii udała się do Castel Gandolfo pod przewodnictwem prezydenta Kongresu profesora Mikołaja Parravano, członka Papieskiej Akademii Nauk (Pontificia Accademia Delle Scienze. I nuovi Lincei), gdzie została przyjęta na audiencji. J. Ś. Papież Pius XI, którego umiłowanie nauki i pomoc, którą jej udziela, są znane, rozmawiał długi czas z przybyłymi o ich badaniach naukowych, przy czym dał wyraz ciekawym myślom: ,,Oto Kongres, mówił, który na pierwszy rzut oka nie powinien szczególnie interesować Papieża, bo przecież omawia się tam badania, które się nie odnoszą do teologii i nie mają w sobie dogmatyki ni mistyki. A jednak rozbieżność nie jest tak wielka: chemia jest nauką, a nie ma nauki, godnej tego imienia, któraby w pewnym znaczeniu nie posiadała swych dogmatów i swych misterii. Sławny Golgi, którego znałem w Instituto Lombardo, gdy go pytano: ,,Cóż nauka nauka mówi o tej sprawie?". Odpowiadał: ,,Ignoramus", a gdy pytano dalej: ,,Cóż będzie mogła powiedzieć w przyszłości?" mawiał: ,,Prawdopodobnie: Ignorabimus". Była to może odpowiedź nie bardzo zadowalająca, ale tym nie mniej była pełna prawdy. Nigdy bowiem nauka nie będzie mogła dać ostatecznej odpowiedzi, choćby niezliczone odkryła tajemnice i pozostaną zawsze głębie nie poznane i tyleż zagadek i tyleż dogmatów; nauka bowiem często mówi: ,,jest tak, ponieważ tak jest". Manzoni słysząc od przyjaciela o wykładach Comte'a — iż twierdzi, że nauka nie powinna posiadać dogmatów, ponieważ nie może mieć pewników. po za które nie mogłaby postąpić — odrzekł: ,,Zrozumiałem; dla Comte'a jest pewnikiem, że nie może być pewników", Pewniki, dodał Pius XI znajdujemy we wszystkich dziedzinach i jeden odkrywa nam drugi. Nigdy dotąd bezmiar nieznanego nie przedstawiał się naszym oczom tak wielkim jak dzisiaj, bo też patrzymy z wyżyn niezwykłych. Jest tak szczególnie w astronomii, gdzie nowe narzędzia otwarły nam widok na niezmierzone masy materii, z której cząstkę tylko osiągamy wzrokiem. I w tej dziedzinie chemia odegrała wybitną rolę, szczególnie chemia małych wymiarów, gdzie tym wspanialsze są wyniki, im bardziej nikłe są wymiary badanego".

Wobec zgromadzenia uczonych, wspomina Pius XI czasy swych pierwszych studiów atomistyki, którą porzucił po tym dla ,,chemii wielkiej" dla astrochemii — tak wolno też nazwać tę naukę, chociaż mówi się zwykle astrofizyka— a którą przestał uprawiać nie tak dawno. Cóż jest dodał Papież lat 15—20—30, gdy się przekroczyło 80-ty rok życia? Nauce tej poświęcona jest pracownia, którą w Castel Gandolfo ufundował Pius XI i którą przybyli mogli zwiedzić. Wspomniawszy ze wzruszeniem o swych wędrówkach alpejskich i studiach nad powstawaniem gór, Papież wyraził życzenie, aby jego pracownia astrofizyczna i astrochemiczna mogła dorzucić cenne przyczynki do prac chemików. Astrofizyka pozostawia gwiazdy na ich miejscach chemia natomiast wywołuje zmiany poważne przemysłowe

i społeczne ważąc w walce o życie i niestety też w walce śmiercionośnej.

Kończąc, Kapłan Najwyższy życzył swym gościom, aby ich badania coraz bardziej odkrywały im tę Potęgę i ten Rozum, który daje życie, ruch i byt wszystkiemu, co na świecie żyje, porusza się i istnieje. Życzył im tego zadowolenia, jakie daje sumieniom poszukiwanie prawdy, przypominając słowa Boskiego Nauczyciela: „Veritas liberabit vos" słowa, które mogą być pociechą dla każdego umysłu, poświęcającego się studiom prawdy. Prawda uczyni nas prawdziwie wolnymi, dając nam wolność godną ludzkiego umysłu.

Po słowach tych Pius XI udzielił obecnym swego błogosławieństwa.

**Produkcja ropy z gazów przemysłowych**[1]). Na ostatnim posiedzeniu Institute of Fuel w Londynie za okres 1937—38 dr W. W. Myddleton przedstawił wyniki badań, prowadzonych w Anglii od dwóch i pół lat nad otrzymaniem paliwa ciekłego z gazów zawierających CO i $H_2$. Wyniki tych badań zostały wykorzystane w instalacji półtechnicznej, zbudowanej w Bedlay koło Glasgow, która ma produkować 600—800 litrów ropy dziennie z 4200 do 5600 $m^3$ gazu. Wydajność instalacji zostanie łatwo powiększona przez dodanie drugiej baterii komór kontaktowych, gdy próby w skali obecnej będą zadowalające.

Analizując proces syntezy zachodzącej według schematu $CO+2H_2 = (CH_2)+H_2O$, autor stwierdził, że w pierwszym stadium zachodzi polimeryzacja grup metylenowych i tworzą się węglowodory nienasycone od etylenu do wosków stałych, zawierających w cząsteczce więcej niż 70 atomów węgla. Węglowodory nienasycone ulegają następnie uwodornieniu: $(CH_2)\ n+H_2 = CnH\ 2n+2$ w stopniu zależnym od warunków prowadzenia procesu. Zgodnie ze schematem reakcji gazy reagują z sobą w proporcji $CO:H_2=1:2$, licząc objętościowo, i dla tego gazy przemysłowe powinny być tak przygotowane, aby zawierały te składniki w tejże proporcji. Przekonanie to utrwaliło się tak dalece, że nazwa „gaz do syntezy" jest związana tylko z gazem zawierającym CO i $H_2$ w stosunku 1:2. Prace angielskich badaczy doprowadziły do wniosku, że możliwe jest ekonomiczne prowadzenie procesu syntezy z gazu wodnego zawierającego CO i $H_2$ w stosunku między 1:1 a 1:1,5. Stwierdzono, że mniejsza zawartość wodoru powoduje zwiększenie zawartości olefin w benzynie, która wykazuje lepsze własności przeciwstukowe. Dobranie odpowiednich warunków procesu oraz kontaktu, a także zastosowanie gazu wodnego, zawierającego CO i $H_2$, w stosunku wyżej podanym doprowadziło do otrzymania benzyny o liczbie okt. 68, zawierającej 70% węglowodorów nienasyconych. Wynik ten należy uważać za sukces, ponieważ przygotowanie gazu do syntezy, zawierającego $CO:H_2=1:2$, wymaga konwersji $1/_3$ całej ilości gazu wodnego, co połączone jest z kosztem aparatury, katalizatorów i energii. Benzyna w ten sposób otrzymana wykazuje najwyższą liczbę oktanową ze wszystkich dotąd uzyskanych z syntezy gazowej bez stosowania krakingu. Można się wprawdzie obawiać, że benzyna o zawartości 70% olefin będzie niezdatna do dłuższego magazynowania; dotychczasowe doświadczenia wykazały jednak, że obawy te są nieuzasadnione, ponieważ większość nienasyconych węglowodorów stanowią olefiny prostsze, które są dość trwałe. Dalsze badania wykażą zapewne, czy stosowanie gazu wodnego, bogatszego w CO od „gazu do syntezy", przynosi korzyść, kompensującą stratę na wydajności procesu. Z „gazu do syntezy" reaguje 90%, natomiast z gazu wodnego tylko 70%; powstaje przy tym kwestia, jak zużytkować CO, który nie przereagował w komorach kontaktowych z powodu braku wodoru.

Interesujące są również prace nad przygotowaniem kontaktu odpornego na zatrucie siarką. Według Fischera gaz do syntezy nie powinien zawierać więcej niż 0,2 g siarki na 100 $m^3$. Tak staranne oczyszczenie gazu jest bardzo kosztowne i kłopotliwe, ponieważ oprócz suchego czyszczenia oraz przemiany siarki organicznej na $H_2S$, należy stosować metody mokrego odsiarczania i usuwania śladów $H_2S$. Angielscy badacze sporządzili kontakt kobaltowo—torowy, który, pracując z gazem wodnym oczyszczanym zwykłym sposobem w skrzyniach, zawierającym około 58 mg siarki na $m^3$, zachował swą aktywność przez długi czas. Autor nie podaje jednak czasu pracy tego kontaktu, jak również sposobu jego regeneracji. Jest to sprawa pierwszorzędnego znaczenia, ponieważ cena kobaltu, a zwłaszcza toru, jest bardzo wysoka. Jeżeli jednak katalizator ten wykaże dostatecznie długotrwałą aktywność, będzie mógł konkurować z tańszymi katalizatorami niklowymi, które wymagają starannego odsiarczenia gazu.

Użycie gazu nieodsiarczonego nastręcza jeszcze obawę, że zawartość siarki w produkcie syntezy może przekroczyć przyjętą dotąd normę 0,1%, co pociągnęłoby za sobą konieczność dość kosztownego oczyszczenia olejów.

Na zakończenie autor wspomniał jeszcze o konieczności zastosowania elektrostatycznej metody usuwania mgły ropy i wosków, występującej w gazie opuszczającym komory kontaktowe. Stwierdzono przy tym, że wystarczy napięcie dużo niższe od stosowanego przy odsmalaniu innych gazów.

Doświadczenia w skali półtechnicznej dostarczą zapewne materiału, który przekona, w jakim stopniu były słuszne poglądy autora i zarzuty członków Institute of Fuel.

*A. Jarzyński.*

[1]) Metoda Synthetic Oils Ltd. Journal of the Institute of Fuel **XI** str. 477.

**Wzorcownia Urządzeń Ochronnych i Poradnia Bezpieczeństwa Pracy** istnieje od roku jako autonomiczna jednostka przy Muzeum Techniki i Przemysłu w Warszawie (Tamka 1). Poza bogatą kolekcją polskich i zagranicznych urządzeń ochronnych, posiada Wzorcownia warsztat, gdzie są uruchomione wzorowo zabezpieczone maszyny do obróbki drzewa i metali, oraz zasobną bibliotekę dzieł i czasopism specjalnych. Porad udzielają inżynierowie specjaliści z różnych gałęzi przemysłu. Poradnia informuje o źródłach zakupu i cenach artykułów z zakresu urządzeń ochronnych.

**Ciała trujące i szkodliwe dla zdrowia** — pod tym tytułem ukaże się wkrótce polski przekład dzieła Łazarewa i Astrachańcewa; jest to obszerny zbiór wiadomości z dziedziny toksylogii. Wydany już tom I zawiera na 380 stronach opis działania szkodliwych dla zdrowia związków nieorganicznych.

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel. 614-67 i 277-98.

Czcigodnemu

Profesorowi Doktorowi

Wojciechowi Świętosławskiemu

w dniu jubileuszu

Jego trzydziestoletniej pracy naukowej

w serdecznym upominku.



Wojciech Świętosławski